

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**(19)【発行機関】**

世界知的所有権機関
 国際事務局
 特許協力条約に基づいて公開され
 た国際出願

(19)[ISSUING AUTHORITY]

World Intellectual Property Organization
 International secretariat
 International application exhibited based on the
 patent cooperation treaty

(51)【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 6 7 / 0 2 , C 0 8
 G 6 3 / 7 8 , C 0 8 K 3 / 2
 2 , 5 / 1 3 , 5 / 5 2 , D 0
 1 F 1 / 1 0 , 6 / 9 2 , D 0
 3 D 1 5 / 0 0
 A 1

(51)[IPC]

C08L 67/02, C08G63/78, C08K 3/22, 5/13,
 5/52, D01F1/10, 6/92, D03D 15/00
 A1

(11)【国際公開番号】

W O 0 0 / 2 6 3 0 1

**(11)[INTERNATIONAL
PATENT NUMBER]**

WO00/26301

UNEXAMINED**(43)【国際公開日】**

2 0 0 0 年 5 月 1 1 日 (1
 1 . 0 5 . 0 0)

**(43)[INTERNATIONAL DATE OF FIRST
PUBLICATION]**

May 11th, 2000 (11.05.00)

(21)【国際出願番号】

P C T / J P 9 9 / 0 6 0 5
 8

**(21)[INTERNATIONAL
NUMBER]**

PCT/JP99/06058

APPLICATION**(22)【国際出願日】**

1 9 9 9 年 1 0 月 2 9 日 (2
 9 . 1 0 . 9 9)

(22)[INTERNATIONAL APPLICATION DATE]

October 29th, 1999 (29.10.99)

(30)【優先権】

特願平 1 0 / 3 0 9 9 2 3 1
 9 9 8 年 1 0 月 3 0 日 (3 0 .
 1 0 . 9 8) J P
 特願平 1 0 / 3 1 2 5 5 2 1
 9 9 8 年 1 1 月 2 日 (0 2 . 1
 1 . 9 8) J P

(30)[Priority]

Unexamined Japanese patents 10/309923 It is
 JP October 30th, 1998 (30.10.98).
 Unexamined Japanese patents 10/312552 It is
 JP November 2nd, 1998 (02.11.98).

(71)【出願人】**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

(米国を除くすべての指定国に (all designation countries except USA)
ついて)

【氏名】

ASAHI KASEI KO ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA
GYO KABUSHIKI K [JP/JP]
AISHA [JP/JP]

【住所又は居所】

[ADDRESS]

〒530-8205 大阪府大
阪市北区堂島浜1丁目2番6号
Osaka, (JP)

(72)(75)【発明者／出願人】

(72)(75)[INVENTOR/ASSIGNEE]

(米国についてのみ)

(USA)

(KATO, Jinichiro
o) [JP/JP]

KATO, Jinichiro [JP/JP]

【住所又は居所】

[ADDRESS]

〒882-0036 宮崎県延
岡市桜園町34 東旭アパート
333
Miyazaki, (JP)

【氏名】

(TAKAHASHI, Tetsuko) [JP/JP]
TAKAHASHI, Tetsuko [JP/JP]
suko) [JP/JP]

【住所又は居所】

[ADDRESS]

〒882-0036 宮崎県延
岡市桜園町34 東旭アパート
531
Miyazaki, (JP)

(74)【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

(ISHIDA, Takashi
i et al.)

ISHIDA, Takashi et al.

【住所又は居所】

[ADDRESS]

〒105-8423 東京都港
区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ
門37森ビル 青和特許法律事
務所 Tokyo, (JP)

(81)【指定国】

AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)

【添付公開書類】

国際調査報告書

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION AND FIBER

(57)【ABSTRACT】

A polyester resin composition

(81)[DESIGNATED COUNTRIES]

AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, europe patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), oAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), aRIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurAsian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)

[Appending public presentation documents]

International investigation report

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION AND FIBER

(57)[ABSTRACT]

A polyester resin composition which contains as a resin ingredient a polyester consisting mainly of polytrimethylene terephthalate,

on which contains as a resin ingredient a polyester consisting mainly of polytrimethylene terephthalate, satisfies the following requirements (1) to (3), and has an intrinsic viscosity of 0.4 to 2:(1) 90 wt. % or more of the polyester resin ingredient is accounted for by polytrimethylene terephthalate; (2) the composition contains titanium oxide having an average particle diameter of 0.01 to 2 μm in an amount of 0.01 to 3 wt. %, and (3) the number of titanium oxide particle agglomerates each having a major axis length exceeding 5 μm is 25 or smaller per mg of the resin. When this composition is spun

satisfies the following requirements (1) to (3), and has an intrinsic viscosity of 0.4 to 2:(1) 90 wt. % or more of the polyester resin ingredient is accounted for by polytrimethylene terephthalate;

(2) the composition contains titanium oxide having an average particle diameter of 0.01 to 2 micrometre in an amount of 0.01 to 3 wt. %, and (3) the number of titanium oxide particle agglomerates each

having a major axis length exceeding 5 micrometre is 25 or smaller per mg of the resin. When this composition is spun by the melt spinning method, polyester fibers of the polytrimethylene terephthalate type can be produced through stable spinning/drawing which are

reduced in coefficient of friction and have resistance to abrasion, moderate gloss, and a matte effect.

The composition is prepared by yielding an ester of terephthalic acid with 1,3-propanediol and/or an oligomer of the ester in the presence of a fine titanium oxide dispersion in which agglomerates are diminished, and condensation-polymerizing the same.

by the melt spinning method, polyester fibers of the poly trimethylene terephthalate type can be produced through stable spinning/drawing which are reduced in coefficient of friction and have resistance to abrasion, moderate gloss, and a matte effect. The composition is prepared by yielding an ester of terephthalic acid with 1, 3-propanediol and/or an oligomer of the ester in the presence of a fine titanium oxide dispersion in which agglomerates are diminished, and condensation-polymerizing the same.

【明細書】

ポリエステル樹脂組成物および
繊維

発明の技術分野

本発明は、酸化チタンを含有

[SPECIFICATION]

A polyester resin composition and fiber The technical field of invention This invention relates to the poly trimethylene terephthalate -based polyester resin composition which contains a titanium oxide, and the matte polyester fiber

するポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂組成物及びこの樹脂組成物から熔融紡糸により得られる適切な光沢が発現した艶消しポリエステル繊維に係り、詳しくは酸化チタンの微分散体を改良されたポリメチレンテレフタレート樹脂組成物を用いることで熔融紡糸過程における酸化チタン粒子の凝集体による紡糸パック圧の上昇、繊維強度低下や繊維摩耗性低下が著しく抑制される紡糸・延伸工程で得ることができる改良されたポリトリメチレンテレフタレート繊維に関するものである。

本発明は、ポリトリメチレンテレフタレート繊維に特有の高い摩擦係数という問題を解決し、その結果、紡糸や後加工の諸工程で糸切れや毛羽の少ない、紡糸性に優れたポリトリメチレンテレフタレート繊維に関するものである。

【背景技術】

ポリトリメチレンテレフタレート（以下、PTTと略記する）繊維は、低弾性率から由来するソフトな風合い、優れた弾性回復性、易染性といったナイロン繊維に類似した性質と、ウォッシュアンドウェア性、寸法安定性、耐黄変性といったポリエチレンテレフタレート繊維に類似した性質を併せ持つ画期的な繊維であり、その特徴を生かして、衣料、カーペット等への応用が進められつつある。

ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略記する）繊

which expresses the moderate gloss obtained from this resin composite by the melt spinning.

Specifically using the polymethylene terephthalate resin composite improved in the microdispersion object of a titanium oxide, the rise of the spinning pack pressure by the aggregate of the titanium oxide particle in a melt spinning process, the fiber strength reduction and the fiber abrasion property reduction are controlled remarkably. It relates to improved poly trimethylene terephthalate fiber obtained at an above-mentioned spinning * drawing process.

This invention solves the problem of high coefficient of friction peculiar to poly trimethylene terephthalate fiber.

As a result, it also relates to poly trimethylene terephthalate fiber which is excellent in the spinning property with few thread breakage and fuzz at the several processes of a spinning or a post processing.

【Background art】

Poly trimethylene terephthalate (it describes as PTT nearly hereafter) fiber is an innovative fiber having the characteristic similar to nylon fiber called the soft feel originating in a low elasticity, the outstanding elastic recoverability, and easily dyed property, and the characteristic similar to a polyethylene terephthalate fiber called wash and wear property, dimensional stability, and yellowing-proof property together.

The characteristic is used and the application to garments, a carpet, etc. is being advanced.

When the synthetic fibre represented by polyethylene terephthalate (it describes as PET nearly hereafter) fiber, nylon fiber, etc. is used for a garments application, a titanium oxide is made to add in fiber by the application. Controlling the glossiness of fiber is carried out

維、ナイロン繊維等に代表される合成繊維を衣料用途に用いる場合、用途によって酸化チタンを繊維中に添加させることで繊維の光沢を制御することが行われる（酸化チタンは、いわゆる艶消し剤として用いられる）。例えば、裏地では、光沢は消費者によって好まれない特性となるために、繊維中に酸化チタンを0.2～1重量%添加して艶消しが行われている。また、水着や婦人用ファンデーションのような明るい色を要求される用途では、酸化チタン量を少なくして光沢が失われないようにすることが要求される。

このように酸化チタンの添加量を変えて用途ごとに繊維の光沢を変えることは、衣料用途用やカーペット用のPTT繊維についても必要となってくる。しかしながら、本発明者らの検討によって、酸化チタンを含有するPTT繊維を製造する際には、以下に示す重大な問題があることが今回初めて見いだされた。

すなわち最も大きな問題は、酸化チタンをPTTに添加する場合、酸化チタンの添加方法を工夫しなければ、得られたポリエステル樹脂組成物中に酸化チタンの凝集体が大量に含まれることである。この凝集体の生成のしやすさは、類似構造を有するPETやポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略記する）の場合よりも高い傾向にある。

thereby. (A titanium oxide is used as the so-called matte agent).

For instance, as for lining cloth, gloss becomes the characteristic not liked by the consumer. 0.2-1 weight% of titanium oxides is added in fiber. Grinding is carried out.

Moreover in the application of which the bright colour like a swimming suit or the foundation for women is demanded, the quantity of titanium oxides is decreased. It is demanded that a glossiness is made not to be lost.

That the glossiness of fiber is changed for every application by thus changing the additional amount of a titanium oxide is needed for PTT fiber for garments applications, or carpets.

However, by examination of the present inventors, it was found out for the first time this time that there is a serious problem shown below when producing PTT fiber which contains a titanium oxide.

That is, the biggest problem is that the aggregate of a titanium oxide is contained in large quantities in the obtained polyester resin composition when adding a titanium oxide to PTT if the addition method of a titanium oxide is not devised.

The ease of formation of this aggregate is in the trend higher than in the case of PET which has a similar structure, or polybutylene terephthalate (it describes as PBT nearly hereafter).

酸化チタンの凝集体が多く含まれた樹脂組成物を熔融紡糸すると、紡口パックに備えたフィルターに凝集体が詰まり、紡口パック内の圧力が短時間で上昇してしまったり、紡口孔が汚れやすくなったり、糸切れや毛羽の発生頻度が高くなったりするといった紡糸性、紡糸収率上、重大な問題が生じる。また、得られた繊維中に粗大凝集体が多く含まれると、それが欠陥となって、繊維強度が大きく低下したり、毛羽が発生しやすくなる。

また、この凝集体は、PTTチップやその繊維の摩耗性にも悪影響を及ぼす。PTT樹脂組成物は、樹脂が類似の構造を有するPETやPBTとは異なり、重合後、急冷してチップ形状とすると結晶化速度が速いために、結晶性の高いチップとなる。このようなチップは比較的脆く、輸送、乾燥、押出機内等でチップがこすれて粉を発生するが、このような現象は凝集体数の増大によっても加速されることが判明した。粉の発生は、ポリマーのロスによる収率低下、空気の抱き込みによる毛羽の増大に繋がる。一方、PETやPBTでは、チップの結晶性が低いのでこのような現象は殆ど起こらない。更に、凝集体は、繊維の摩耗性の低下も引き起こす。PTT繊維は、分子がZ型の大きく曲がったコンホメーションをとるので、PET繊維やPBT繊維と比較して分子間力が低く、そのために摩耗性が低くなるが、凝集体が多くなる

If the aggregate of a titanium oxide carries out the melt spinning of the contained resin composite, an aggregate is a clogging to the filter with which the spin mouth pack was equipped.

The pressure in a spin mouth pack rises for a short time.

Moreover, a spin mouth hole becomes easy to get dirty soiled.

Moreover, the serious problem for spinning property, on a spinning yield that the generating frequency of thread breakage or fuzz becomes high is generated.

Moreover if many big and rough aggregate is contained in obtained fiber, it serves as the defect.

Fiber strength reduces greatly.

Moreover, fuzz becomes easy to occur.

Moreover, this aggregate also affects the abrasion property of PTT chip or its fiber.

PTT resin composite differs from PET and PBT whose resin has the similar structure.

Rapid quenching is carried out after polymerisation. Since the crystallisation velocity is rapid when it is a chip shape, it becomes a crystalline high chip.

Such a chip is relatively brittle. A chip can be rubbed in transportation, drying, and an extruder to generate powder.

However, that ? is also accelerated by increase of the number of aggregates made such a phenomenon clear.

Generating of powder is connected with the yield reduction by the loss of a polymer, and increase of the fuzz by winning of air.

On the one hand, in PET or PBT, since the crystallinity of a chip is low, such a phenomenon hardly happens.

Furthermore, the aggregate also causes a reduction of the abrasion property of fiber.

Since PTT fiber takes the conformation Z type is large and the molecule turned, its intermolecular force is low compared with PET fiber or PBT fiber.

Therefore abrasion property becomes low.

However, if an aggregate increases, the reduction degree of abrasion property will

と、摩耗性の低下程度は一層大きくなる。これに対し、伸びきり構造に近いコンホメーションを取るPET繊維やPBT繊維に対しては、凝集体は摩耗性にPTTの場合ほどの悪影響を及ぼさない。

酸化チタンを含有するPTTの更なる問題は、実質的に酸化チタンを含まないPTTに比較して、紡糸前に行う乾燥工程で樹脂組成物が熱分解を起こしてアクロレインやアリルアルコールの生成量が多くなることである。アクロレインやアリルアルコールは、毒性、催涙性があり、作業環境を悪くする化学物質であるので、その発生量を低減させることは重要な課題である。

最後の問題は、PTT繊維が合成繊維の中でも特に大きな摩擦係数をもつというPTT繊維本来特性に係わる問題である。例えば、繊維-金属摩擦係数でみると、仕上げ剤が繊維表面にない、50d/36fの繊維において汎用のポリエチレンテレフタレート繊維のそれは0.295であるのに対して、PTT繊維それは0.378である。つまり、他の汎用される合成繊維とくらべて、PTT繊維が際立ってゴムの特性を有することを考えると理解しやすい。

このように、PTT繊維は際立って高い摩擦係数のために、紡糸・延伸時、あるいは、織り編み、仮撚加工等の加工で被るガイドやロールとの摩擦抵抗が、PET繊維やPBT繊維からは想像もつかない程度に大きくなり、糸切れや毛羽が発生し

become much more large.

On the other hand, to PET fiber and PBT fiber which take the conformation which is like extended structure, an aggregate does not affect abrasion property like a case of PTT.

The further problem of PTT which contains a titanium oxide is that compared with PTT which does not contain a titanium oxide substantially, a resin composite causes thermal decomposition at the drying process before a spinning, and that the quantity of formation of an acrolein or allyl alcohol increases.

An acrolein and allyl alcohol have a toxicity and tearing property.

Since it is the chemical substance which worsens a work environment, it is an important subject to make the quantity of generating reduce.

The last problem is that is a problem in connection with PTT fiber inherent characteristic PTT fiber has an especially big coefficient of friction of synthetic fibre among them.

For example, according to the fiber-metal coefficient of friction, in a 50d/36f fiber which does not have a finishing agent in the fiber surface, that of a general-purpose polyethylene terephthalate fiber is 0.295.

On the one hand, it of PTT fiber is 0.378.

In other words, it is easy to understand when considering that PTT fiber conspicuously has a rubber-characteristic comparing with the other synthetic fibre used widely.

Because of its conspicuously high coefficient of friction, the frictional resistance of PTT fiber with the guide and the roll which are received at the process of the time of spinning * drawing or weave knitting, a false twist process, etc. becomes large in the degree which is not imagined from PET fiber or PBT fiber.

It has the trend that thread breakage and fuzz tend to occur.

However, about the method of solving an above-mentioned problem, it is not disclosed at all until now.

やすい傾向を持っている。しかるに、上記の問題を解決する方法については、これまでに何ら開示されていない。

例えば、米国特許 5 7 9 8 4 3 3 号公報にはチタン原子量として、30~200 ppm の酸化チタンを重合触媒として用いる方法が示されている。しかしながら、この引例には、酸化チタンの分散性に関する問題やその解決について言及されていない。更に、ここで用いられている酸化チタンは、チタンアルコキシドとシラノールを水で加水分解して共沈殿させた非晶性酸化チタン/シリカ共沈殿物であり、艶消し剤として用いる結晶性酸化チタンとは化学構造、結晶構造が異なるために艶消し性能が低く、分散性も劣るので、この方法は適切なものではない。更に、この引例で用いる非晶性酸化チタン/シリカ共沈殿物は高い反応性を有するので、100 ppm 以上添加すると副反応が生じ、得られるポリマーが黄色くなるといった問題が生じる。

米国特許 3 6 8 1 1 8 8 号公報の実施例には、酸化チタンを 0.1 重量% 含む PTT が開示されている。しかしながら、酸化チタンの分散性の技術的意義について言及する記載はない。

また、特開昭 6 2 - 1 8 4 2 3 号には、ポリエステル用チタンスラリーの調製方法が、PTT については具体的な説明はなく、実質的に PET を対象とし

For example, in the US patent gazette of No. 5798433, as a titanium atomic weight, the method using a 30-200 ppm titanium oxide as a polymerization catalyst is shown.

However, this quotation, does not refer to neither about the problem about the dispersibility of a titanium oxide, nor its solution.

Furthermore, the titanium oxide used here, is a non-crystalline titanium oxide / silica coprecipitation precipitate to carry out the hydrolysis of a titanium alkoxide and the silanol with water, and to coprecipitate.

About the crystalline titanium oxide used as a lusterless agent, a chemical constitution, a crystal structure differ. Therefore lusterless performance is low and dispersibility is also inferior. This method is not suitable.

Furthermore, the non-crystalline titanium oxide / silica coprecipitation used by this quotation has a high reactivity. Therefore if 100 ppm or more is add, a side reaction arises.

The problem that the obtained polymer becomes yellow is generated.

PTT which contains 0.1 weight% of titanium oxides in the Example of the US patent gazette of No. 3681188 is disclosed.

However, there is no publication which makes reference about the technical meaning of the dispersibility of a titanium oxide.

Moreover, the preparation method of the titanium slurry for polyester is stated making PET its objective substantially in the unexamined Japanese patent No. 62-18423, with no concrete description about PTT.

Furthermore, by this method, the strong base called sodium hydroxide and tetraethylammonium hydroxide is mixed with a titanium oxide and strong acid called phosphoric acid in ethylene glycol. A titanium oxide dispersion liquid is prepared.

However, in 1,3- propanediol, these additives

て述べられている。更に、この方法では、エチレングリコール中に酸化チタンとリン酸という強酸と、水酸化ナトリウムやテトラエチルアンモニウムハイドロオキシドといった強塩基を混合して酸化チタン分散液を調製しているが、1, 3-プロパンジオールでは、これらの添加物は酸化チタンの表面に影響を及ぼし、むしろ凝集物が多くなる傾向にある。PTT繊維における酸化チタンの添加における繊維の摩耗や摩擦係数、分解物の問題の解決手段について示唆する記載がない。

【発明の開示】

本発明の目的は、光沢を調整すると同時に、パック圧上昇と紡糸工程で糸切れや毛羽の少なく、繊維強度、耐摩耗性の低下が抑制された紡糸、延伸操作の下で、耐摩耗性に優れ、摩擦係数が低減されたPTT繊維を紡糸することができる酸化チタン含有PTT樹脂組成物を得ることである。本発明の具体的な目的は、酸化チタンの凝集体の形成が抑制された、酸化チタン含有1, 3-プロパンジオール分散液を用いて酸化チタンの凝集体の形成が抑制された重合の下で、酸化チタンが微分散されたPTT樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の具体的な目的は、酸化チタンを実質含まないPTT樹脂組成物に比較して、紡糸前の乾燥工程においてアクロレイン、アリルアルコール等の副生物の発生を抑制した繊維

influences the surface of a titanium oxide.

It is in the trend by which aggregate increases rather.

As for abrasion and coefficient of friction of fiber in addition of the titanium oxide in PTT fiber, and solution means of the problem of a decomposition product, there is no publication to suggest.

【DISCLOSURE OF INVENTION】

The objective of this invention adjusts a glossiness. Simultaneously, thread breakage and fuzz are few at a pack pressure rise and a spinning process, and the reduction of fiber strength and wear-resistance was controlled. It excels in abrasion resistance under above-mentioned spinning and drawing operation.

It is obtaining the titanium oxide containing PTT resin composite which can carry out the spinning of PTT fiber by which coefficient of friction was reduced.

The concrete objective of this invention, is in providing PTT resin composite in which the microdispersion of the titanium oxide was carried out, under polymerisation by which the formation of the aggregate of a titanium oxide was controlled, using the titanium oxide containing 1,3- propanediol dispersion liquid by which the formation of the aggregate of a titanium oxide was controlled.

The other concrete objective of this invention, is providing the optimum PTT resin composite for fiber production which controlled generating of by-products, such as an acrolein and allyl alcohol, in the drying process in front of a spinning, compared with PTT resin composite not contained substantially a titanium oxide.

製造に最適なPTT樹脂組成物を提供することである。

本発明のより具体的な目的は、特定の安定剤を重合中に添加することで上記問題を解決した、PTTを得る重合技術及び、得られた樹脂組成物とその繊維の提供である。

本発明者らは、酸化チタンを予め溶剤の中で十分に分散させると同時に、副生する酸化チタン凝集体を除去した酸化チタン分散液を特定の条件下でPTTの重合段階で添加することにより、酸化チタンが微分散したPTT樹脂組成物が得られことが判明した。

本発明は、このような微分散した酸化チタンを含有するPTT樹脂組成物に基づいて、パック圧の上昇や繊維強度の低下の問題もなく、摩耗性が向上すると共に、酸化チタンを含有しないPTTに比べて著しく摩擦係数が低減され、その結果、優れた紡糸性を示すことを見いだした。

本発明によれば、リン化合物または／及びヒンダードフェノール系酸化防止剤の共存のもとで前記の重縮合をすることによって、重合後の酸化チタン含有組成物がその乾燥時に生成するアクロレイン、アリルアルコールを顕著に低減させることができる。

本発明の目的は、基本的に下記(1)～(3)を満足する極限粘度が0.4～2のポリエステル樹脂組成物によって解決さ

The more concrete objective of this invention, is in providing the polymerisation technique which solved the above problem by adding while polymerising a specified stabilizer that PTT is obtained and, the obtained resin composite and its fiber.

The present inventors distributes a titanium oxide sufficiently beforehand in a solvent. Simultaneously, the titanium oxide dispersion liquid which removed the titanium oxide aggregate which carries out a byproduction is added in the polymerisation step of PTT on condition that specialization. It became clear that PTT resin composite which the titanium oxide microdispersed is obtained thereby.

This invention also has neither a rise of a pack pressure, nor the problem of a reduction of fiber strength based on PTT resin composite which contains such a microdispersed titanium oxide. Abrasion property improves.

And, compared with PTT which does not contain a titanium oxide, coefficient of friction is reduced remarkably.

It found out that the outstanding spinning property was shown as a result.

According to this invention, the polycondensation above-mentioned is carried out in the presence of a phosphorus compound or/ and hindered phenol -based antioxidant. Thereby the titanium oxide containing composition after polymerisation can make the acrolein and allyl alcohol formed at the time of the drying, reduce notably.

The objective of this invention is solved by the polyester resin composition of the intrinsic viscosity of 0.4-2 which satisfies following (1)-(3) basically.

(1) It consists of the polyester resin component by which 90 weight% or more is constituted of poly trimethylene terephthalate.

(2) The titanium oxide whose mean particle

れる。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径が0.01~2 μm の酸化チタンが0.01~3重量%含有されること

(3) 酸化チタン粒子が集まった凝集体であって、最長部長さが5 μm を超える凝集体が25個/mg樹脂であること

そして、本発明のポリエステル樹脂組成物は、これに熔融紡糸法を適用して、繊維成形されポリエステル繊維、フィルム、成形品等の形態で用いられるが、特に繊維として有用である。

本発明のPTT樹脂組成物は、少なくとも90重量%がPTTから構成されるポリエステル樹脂からなる。ここで、PTTとは、テレフタル酸を酸成分とし、ジオール成分を1,3-プロパンジオール(トリメチレングリコールともいう)として得られるポリトリメチレンテレフタレートでなるポリエステルである。本発明の樹脂組成物及び本発明の繊維の組成成分であるPTTには、樹脂組成物や繊維の重量に対して10重量%以下で1種もしくはそれ以上の共重合成分、他のポリマーや無機物、有機物を含むものであることができる。

本発明でいうPTTが含むことができる共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソ

diameter is 0.01-2 micrometres contains 0.01-3 weight%.

(3) it is the aggregate in which the titanium oxide particle gathered.

The aggregate whose longest part length exceeds 5 micrometres is 25 pieces/mg resin. And, fiber forming of the polyester resin composition of this invention is carried out applying melt spinning method to this.

It is used in the forms, such as a polyester fiber, a film, and a moulded article.

However, it is useful especially as fiber.

PTT resin composite of this invention consists of the polyester resin by which at least 90 weight% is constituted of PTT.

PTT here is polyester which consists of the poly trimethylene terephthalate obtained by using terephthalic acid as an acid component, and 1,3- propanediol (called trimethylene glycol) as a diol component.

In PTT which is of the resin composite of this invention and the composition component fiber of this invention, 1 sort or more of the copolymerisation component, the other polymer and an inorganic substance, and an organic substance are contained in an amount of 10 weight% or less based on the weight of a resin composite or fiber.

As the copolymerisation component which PTT said with this invention can contain, 5-sodium sulpho isophthalic acid, 5-potassium sulpho isophthalic acid, a 4-sodium sulfo 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 3,5- dicarboxylic acid benzenesulfonic acid tetramethyl phosphonium salt, 3,5- dicarboxylic acid benzenesulfonic acid tetra butyl phosphonium salt, 3,5- dicarboxylic acid benzenesulfonic acid tributyl methylphosphonium salt, a 2,6-

フタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸トリブチルメチルホスホニウム塩、2,6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、2,6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘ

dicarboxylic acid naphthalene-4-sulphonic acid tetra butyl phosphonium salt, 2,6- A dicarboxylic acid naphthalene-4-sulphonic acid tetramethyl phosphonium salt, 3,5- dicarboxylic acid benzenesulfonic acid ammonium salt, 1,2-butanediol, 1,3- butanediol, 1,4- butanediol, neopentyl glycol, 1,5- pentamethylene glycol, 1,6- hexa methylene glycol, 2,7-Hepta methylene glycol, octamethylene glycol, decamethylene glycol, dodeca methylene glycol, 1,4- cyclohexanediol, 1,3- cyclohexanediol, 1,2- cyclohexanediol, 1,4- cyclohexane dimethanol, 1,3- cyclohexane dimethanol, 1,2- cyclohexane dimethanol, an oxalic acid, malonic acid, a succinic acid, glutaric acid, adipic acid, a heptanedioic acid, an octanedioic acid, a sebacic acid, a dodecane diacid, 2- methyl glutaric acid, 2- methyl adipic acid, a fumaric acid, maleic acid, an itaconic acid, 1,4- cyclohexane dicarboxylic acid, 1,3- cyclohexane dicarboxylic acid, 1,2- cyclohexane dicarboxylic acid. The above-mentioned ester forming monomers are mentioned.

Moreover, the copolymerisation of bis (3-hydroxy-propyl) ether which 1,3- propanediol dimerised by the copolymerisation ratio of 0.01 - 2 weight % even if it did not carry out the copolymerisation positively is carried out.

This is because 1,3- propanediol carries out a dehydration dimerisation as a side reaction under polymerisation, and the copolymerisation of the formed dimer is carried out into a polymer main chain.

Intrinsic viscosity $[(\eta)]$ (called intrinsic viscosity) of the polymer which constitutes the polyester resin composition of this invention needs to be 0.4-2.0.

When an intrinsic viscosity is less than 0.4, the polymerization degree of a resin composite is too low. Therefore, strength of the fiber to be obtained becomes low. In addition, spinning property becomes unstable.

Conversely a melt viscosity is too high when an intrinsic viscosity exceeds 2.0. Therefore it stops smoothly carrying out measurement with a gear pump.

キサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸等のエステル形成性モノマーが挙げられる。また、積極的に共重合させなくとも、0.01~2重量%の共重合比率で1, 3-プロパンジオールが2量化したビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルは共重合される。これは、重合中の副反応として1, 3-プロパンジオールが脱水2量化し、生成したダイマーがポリマー主鎖中に共重合されるからである。

本発明のポリエステル樹脂組成物を構成するポリマーの極限粘度 $[\eta]$ (固有粘度ともいう)は、0.4~2.0であることが必要である。極限粘度が0.4未満の場合は、樹脂組成物の重合度が低すぎるため、得られる繊維の強度が低くなる他、紡糸性が不安定となる。逆に極限粘度が2.0を超える場合は、熔融粘度が高すぎるために、ギアポンプでの計量がスムーズに行われなくなり、吐出不良等で紡糸性は低下する。更に好ましい極限粘度は0.6~1.5、特に好ましくは0.6~1.4で、強度、紡糸性に優れたPTT繊維を得ることができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、平均粒径が0.01~2 μ mの酸化チタンが樹脂組成物や繊維重量に対して0.01~3重量%含有されることが、艶消し効果及び摩擦係数の低減の観点から必要である。本発明

Spinning property reduces by poor discharge. Still desirable intrinsic viscosities are 0.6-1.5. It is 0.6-1.4 especially preferable.

PTT fiber excellent in strength and spinning property can be obtained.

As for the polyester resin composition of this invention, it is required that the titanium oxide whose mean particle diameter is 0.01-2 micrometres is contained 0.01 -3 weight% based on resin composite or fiber weight from the viewpoint of a reduction of a lusterless effect and coefficient of friction.

As a kind of titanium oxide used with this

で用いられる酸化チタンの種類としては、アナターゼ型、ルチル型のいずれでもよく、またアルミナやシリカ等の無機物質や炭化水素基、シリル基等の有機基で表面処理を施していてもよい。好ましくは、本発明に用いる酸化チタンの結晶化度は、50%以上、更には70%以上である。結晶系としては硬度が低く摩耗性が小さいことと、1,3-プロパンジオールに対する分散性が良好な点でアナターゼ型が好ましい。また、酸化チタンによる光分解性を抑制するために、アンチモンを酸化チタンに対して、0.1~1重量%含有していてもよい。また、一度、水、アルコール等の有機溶剤に分散させ、凝集物を除いた酸化チタンを使用してもよい。好ましくは、通常市販されている化合繊用酸化チタンを用いる。酸化チタンの平均粒径としては、0.01~2 μm であることが必要であり、特に好ましくは0.05~1 μm である。平均粒径が0.01 μm 未満は実用的に得ることが困難であり、また2 μm を越える粒子では、紡口パック中のフィルターに詰まりやすくなるために濾過圧が短時間に上昇してしまったり、紡口孔が汚れやすくなって紡口面をしばしば掃除しなくてはいけなくなる。用いる酸化チタンの粒度分布については、特に制限はないが、1 μm 以上の粒度成分が、酸化チタン全体の20重量%以下が好ましく、特に好ましくは10重量%以下が紡口パック圧上昇が抑制される観点か

invention, either of anatase type or rutile type is sufficient. Moreover the surface treatment may be given by inorganic material, such as an alumina and a silica, or organic groups, such as a hydrocarbon group and a silyl group. The degrees of crystallinity of the titanium oxide preferably used for this invention is 50 % or more.

Furthermore it is 70 % or more.

As a crystal system, an anatase type is desirable. in that hardness is low, abrasion property is small, and the dispersibility to 1,3-propanediol is good.

Moreover, in order to control photolysis property by the titanium oxide, 0.1-1 weight% of antimony may be contained based on a titanium oxide.

Moreover, organic solvents, such as water and an alcohol, are distributed at once.

The titanium oxide which removed the aggregate may be used.

Preferably, the usually commercially available titanium oxide for chemical synthetic fibres is used.

As a mean particle diameter of a titanium oxide, it is required to be 0.01-2 micrometres.

It is 0.05-1 micrometre especially preferable.

It is difficult for a mean particle diameter to obtain less than 0.01 micrometres practical.

Moreover, the particle exceeding 2 micrometres, is easy to get clogged in the filter in a spin mouth pack. Therefore the filtration pressure will rise for a short time.

Moreover, a spin mouth hole becomes easy to get dirty. It must often come to clean a spin mouth surface up.

There is especially no limitation about the particle size distribution of the titanium oxide to use.

However, it is desirable that a particle size component 1 micrometres or more is 20 weight% or less of the whole titanium oxide.

Especially preferably, 10 weight% or less is desirable in that a spin mouth pack pressure rise is controlled.

The objective which makes a resin composite contain a titanium oxide in this invention is

ら好ましい。

本発明において、酸化チタンを樹脂組成物に含有させる目的は、得られる繊維の光沢を目的とする用途に応じて所望のレベルに調整することと繊維の摩擦係数を低下させることである。繊維の光沢は、酸化チタンの量を変えることで達成できる。光沢を高くしたい場合は、酸化チタンの含有量を樹脂組成物や繊維重量に対して0.01~0.1重量%程度、好ましくは0.03~0.07重量%にすればよい。ただし、光沢を高くしたい場合は酸化チタンの含有量は限りなく0に近づけてもよいが、あまり光沢が強いつききらすぎて安っぽい感触となってしまう。従って、光沢を高くしたい時には少なくとも酸化チタンは0.01重量%含有する必要がある。光沢を抑制したい場合には、0.1~1重量%、特に光沢を抑制したい場合は1~3重量%にすればよい。

酸化チタンの添加による繊維の摩擦係数の低下の度合いは、酸化チタンの添加量にもよるが大きい場合は数10%にも及ぶ。このような摩擦係数の大きな低下は、PTT繊維に特有的に観察される現象で、PET繊維やPBT繊維ではみられない現象である。摩擦係数の低下の観点からも酸化チタンの含有量は重要であり、繊維中の酸化チタンの含有量が0.01重量%未満になると摩擦係数の低減効果は小さくなる。逆に3重量%を超えると摩擦係数はもはや低下しなくなる。好ましくは、0.

adjusting to a desired level depending on the application aiming at the glossiness of fiber obtained, and reducing the coefficient of friction of fiber.

Changing the quantity of a titanium oxide can attain the glossiness of fiber.

When he wants to make it high, it is the content of a titanium oxide about 0.01-0.1 weight% based on resin composite or fiber weight.

What is sufficient is just to make to 0.03-0.07 weight% preferably.

However, the content of a titanium oxide may be brought close to 0 infinite to make it high. However, if a glossiness is not much strong, it will shine too much. It will become the cheap touch.

Therefore, when gloss wants to make high, 0.01 weight% of titanium oxides needs to be contained at least.

When you want to control a glossiness, it is 0.1-1 weight%. What is sufficient is just to make 1-3 weight% to control especially a glossiness.

The degree of a reduction of the coefficient of friction of fiber by addition of a titanium oxide is based also on the additional amount of a titanium oxide. However when large, it reaches several 10%.

A big reduction of such coefficient of friction is a phenomenon observed by PTT fiber in characteristic. It is the phenomenon that can not be seen by PET fiber, or PBT fiber.

The content of a titanium oxide is important also from the viewpoint of a reduction of coefficient of friction.

If the content of the titanium oxide in fiber becomes less than 0.01 weight%, the reduction effect of coefficient of friction will be become small.

Conversely if 3 weight% is exceeded, coefficient of friction will stop reducing any longer.

Preferably, they are 0.03 - a 2 weight %.

More preferably, they are 0.04 - a 2 weight %.

In the polyester resin composition of this invention, it is the aggregate which the titanium oxide particle aggregated to became one lump.

0.3～2重量%、更に好ましくは、0.04～2重量%である。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、酸化チタン粒子が凝集してひとかたまりになった凝集体であって、その最長部長さが5 μ mを超える凝集体が、25個/mg樹脂（この単位は、1mgの樹脂組成物中に含まれる凝集体の数を示す。）以下であることが必要である。この凝集体の個数は、後述の〔2〕酸化チタン凝集体の測定で測定される数値である。この条件を満たすことで、本発明のポリエステル樹脂組成物や繊維中の酸化チタンを高度に分散させられて、その結果、樹脂組成物の脆さの低減、繊維の摩耗性の低下や毛羽・糸切れの抑止、更には摩擦係数の低減を達成できる。なお、本発明において凝集体とは、ポリエステル樹脂組成物及びその繊維または、それを作るときに反応物に投入する酸化チタン分散液中に存在する、酸化チタンの粒子同士が実質くっついてひとかたまりになった一つの粒子群として数えられるものと定義する。この凝集体はさまざまな形をしているが、凝集体の任意の長さの内、最も長い部分が5 μ mを超える凝集体が、上記問題を解決するために特定量以下であることが必要である。

酸化チタンの凝集体や分散状態は、樹脂組成物を薄く溶解させて得られるフィルムを光学顕微鏡観察することによって確認することができる。凝集体の個数が樹脂組成物中に25個/mg樹脂を超えると、脆くなった

It is required that the aggregate to which the longest part length exceeds 5 micrometres, is below 25 pieces/mg resin. (This unit shows the number of the aggregates contained in a 1 mg resin composite.)

The number of this aggregate is a numerical value measured by measurement of the below-mentioned [2] titanium oxide aggregate.

By fulfilling this condition, the titanium oxide in the polyester resin composition of this invention or fiber is distributed highly.

As a result, a reduction of the brittleness of a resin composite, a reduction of the abrasion property of fiber and a restriction of fuzz * thread breakage, and also a reduction of coefficient of friction can be attained.

In addition, an aggregate in this invention is defined as a polyester resin composition, its fiber, and what is counted as one particle group which the particles of a titanium oxide which exists in the titanium oxide dispersion liquid supplied to a reaction material when making it, and adhere substantially and became one lump.

This aggregate has various forms.

However, in order that the aggregate to which the longest part exceeds 5 micrometres in the arbitrary length of the aggregate may solve an above problem, it is required to be below a specific amount.

The aggregate of a titanium oxide and the dispersion state can be confirmed by carrying out the light microscope observation of the film which carries out melting of the resin composite thinly, and is obtained.

It will become brittle if the number of the aggregate exceeds 25 pieces/mg resin in a resin composite.

Moreover, a spin mouth pack pressure raises for a short time.

Moreover, a spin mouth hole becomes easy to get dirty soiled, and thread breakage and fuzz become easy to happen.

Industrial production cannot be carried out stably.

Moreover, the coefficient of friction of fiber obtained also becomes high.

り、短時間に紡口パック圧が上昇したり、紡口孔が汚れやすくなったりして糸切れや毛羽が起りやすくなり、安定に工業生産することができない。また、得られる繊維の摩擦係数も高くなる。好ましくは15個/mg樹脂、以下更に好ましくは、10個/mg樹脂以下、最も好ましくは5個/mg樹脂以下である。こうした樹脂組成物から得られる繊維中の凝集体としては、7個/mg繊維（この単位は、1mgの繊維中に含まれる凝集体の数を示す。）以下が好ましく、更に好ましくは3個/mg繊維以下、最も好ましくは1個/mg繊維以下である。本発明者らは、内部の濾過面積を小さくし、目の細かいフィルターを幾重にも重ねた紡口パックを作成し、これに溶解した樹脂組成物を通過させて短時間に紡口パック圧の上昇の大小を評価する方法を考案し検討したところ、所定時間内に上昇するパック圧の程度が凝集体の数と対応することがわかった。凝集体が多くなると、フィルターに詰まる凝集体が増えるために、短時間で紡口パック圧は高くなる。逆に凝集体が少ないと、紡口パック圧の上昇は極めて小さくなる。例えば、押出機を用いて265℃で溶解させた、水分率が100ppm以下の該ポリエステル樹脂組成物を20メッシュのフィルターは通るが、28メッシュのフィルターは通れない粒度の砂の層（濾過面積660mm²×厚さ2cm）を通過させ、次に①孔径が50メッシュ

Preferably, it is below 15 pieces/mg resin.

More preferably, it is below 10 pieces/mg resin.

Most preferably, it is below 5 pieces/mg resin. As the aggregate in fiber obtained from such a resin composite

7 pieces/mg or less fiber (this unit shows the number of the aggregates contained in 1 mg fiber) is desirable.

It is below 3 pieces/mg fiber more preferably.

Most preferably, it is below 1 piece/mg fiber.

The present inventors makes inside filtration area small.

The spin mouth pack which accumulated the filter with a fine eye several times over is created.

This is made to pass a fused resin composite. the method to evaluate size of a rise of a spin mouth pack pressure was devised and examined for a short time. It was found that the degree of the pack pressure which raises in a predetermined time corresponds with the number of aggregates.

If an aggregate increases, in order for the aggregate which is stuck for a filter to increase, a spin mouth pack pressure becomes high for a short time.

Conversely if an aggregate is few, a rise of a spin mouth pack pressure will be become small extremely.

For instance, this polyester resin composition whose moisture content is 100 ppm or less which was melted at 265 degrees C using the extruder is made to pass through

the layer of sand of the particle size which can pass the filter of 20 meshes but can not pass the filter of 28 meshes (2 cm in filtration area 660 mm²* thickness).

Next (1) The filter whose number of pore sizes is 50 mesh, (2) The filter the number of pore sizes is 150 mesh, (3) The filter the number of pore sizes is 300 mesh, (4) The sintering filter whose pore size is 20 micrometres, (5) The filter the number of pore sizes is 50 mesh

An above filter is passed in the order of (5) from (1) by filtration area 660 mm².

The spin mouth which 12 holes of 0.23 mm opened after that is passed.

のフィルター、②孔径が150メッシュのフィルター、③孔径が300メッシュのフィルター、④孔径が20 μ mの焼結フィルター、⑤孔径が50メッシュのフィルターを濾過面積660mm²で①から⑤の順に通過させ、その後0.23mmの孔が12個開いた紡口を通過させて、25g/minの吐出速度で大気中に放出させた時、押出機を出て砂の層に入る時点での圧力の、吐出開始から5時間経過した時から20時間経過した時の間の上昇分が40kg/cm²以下であると、工業的な紡糸装置を用いて（この場合、濾過面積はこのモデルテストよりもずっと大きい）紡口パック圧の上昇速度も小さく安定に紡糸・延伸でき、しかも得られた繊維の品質は優れていることがわかった。この40kg/cm²以下という圧力上昇は、本発明で規定した樹脂組成物中の凝集体の数の上限である25個/mg以下にほぼ対応している。圧力上昇分が40kg/cm²を超えると、糸切れや毛羽が多くなったり、紡口孔が汚れやすくなる他、繊維表面の摩擦係数を下げる効果も小さくなる。圧力上昇分は小さければ小さいほどよいが、好ましくは30kg/cm²以下、特に好ましくは20kg/cm²以下である。

本発明のポリエステル樹脂組成物又はその繊維は、樹脂組成物又は繊維重量に対して5～250ppmのリン元素量に相当

When carrying out a release into atmospheric air at the discharge velocity of 25 g/min, if a raised part of the pressure in the time of coming out of an extruder and going into the layer of sand, between when elapsing for 20 hours from the time of elapsing for 5 hours from discharge initiation is 40 kgs or less, an industrial spinning apparatus is used (the filtration area is much larger than this model test in this case). The climbing speed of a spin mouth pack pressure is also small. It can spinning * drawing stably.

And it was found that the quality of obtained fiber is excellent.

A pressure buildup called these 40 kg/cm² or less mostly corresponds 25 pieces/mg or less which is the upper limit of the number of the aggregates in the resin composite stipulated with this invention.

If the amount of pressure buildup exceeds 40 kg/cm², thread breakage and fuzz will increase.

Moreover, a spin mouth hole becomes easy to get dirty soiled. In addition, the effect which lowers the coefficient of friction on the surface of fiber also become small.

Although it is better as the amount of pressure buildup is small, preferably, it is 30 kg/cm² or less.

It is 20 kg/cm² or less especially preferable.

It is desirable that the polyester resin composition or its fiber of this invention contains the phosphorus compound which is equivalent to a 5-250 ppm phosphorus element weight to a resin composite or a fiber weight.

するリン化合物を含有していることが好ましい。PTTは100℃以上で乾燥や長時間加熱をすると、わずかではあるが部分的に分解が生じ、アクロレインやアリルアルコールが生成することが知られている。ところが、本発明者らの検討によれば、艶消し剤として用いる酸化チタンを含有するPTTの組成物は、酸化チタンを含まないPTTに比較して、これらの分解物の生成量がかなり多くなることを知った。そして、驚くべきことに、リン化合物を樹脂組成物中に含有せしめることによって、これらの分解物の生成量が大幅に抑制されることが判明した。更に、そしてこのように添加されたリン化合物は、重合から衣料製品になるまでの諸工程、熔融重合、固相重合、高温でのチップ乾燥、熔融紡糸、精練、熱セット、染色等の各段階段階での組成物または繊維の着色防止、熔融安定性の向上にも非常に大きな効果を発揮する。

リン化合物としては有機リン化合物が好ましく、特にアクロレインやアリルアルコールの発生抑制、着色防止、熔融安定性の効果が優れ、紡糸性に悪影響を及ぼさないことから、 $O=P(OR_1)(OR_2)(OR_3)$ なるホスフェートまたは、 $P(OR_4)(OR_5)(OR_6)$ なるホスファイトが好ましい。ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は異種または同種であり、水素原子、または炭素数1～30までの有機基、アルカ

If drying and prolonged heat are carried out above 100 degrees C, although PTT is slight, a decomposition arises partially.

It is known that an acrolein and allyl alcohol will form.

However, according to examination of the present inventors as for the composition of PTT which contains the titanium oxide used as a lusterless agent, It knew that the quantity of formation of these decomposition products would increase considerably compared with PTT which does not contain a titanium oxide.

And to be surprised, By making a phosphorus compound contain in a resin composite, it became clear that the quantity of formation of these decomposition products is controlled sharply.

Furthermore and this phosphorus compound thus added also exhibits a very big effect in Colouring prevention of the composition or fiber in each step steps, such as several processes until it becomes a garments product from polymerisation, melting polymerisation, a solid state polymerization, the chip drying in high temperature, a melt spinning, scouring, a thermosetting, and the colouring, and the improvement in a melting stability.

As a phosphorus compound, an organic phosphorus compound is desirable. It is especially excellent in generating suppression of an acrolein or allyl alcohol, colouring prevention, and the effect of a melting stability, and does not affect spinning property. Therefore, phosphate of $O=P(OR_1)(OR_2)(OR_3)$ or, the phosphite of $P(OR_4)(OR_5)(OR_6)$ is desirable.

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 here are different species or the same kind.

It is selected out of a hydrogen atom or the organic group to 1-30 C, an alkali metal, and an alkaline earth metal.

Moreover, in the case of the organic group of 1-30 C, the part or all of a hydrogen atom is optionally substituted by a halogen, an ester group, a carboxy group, an amide group, an amino group, an imide group, an ether bond, etc.

リ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものである。また、炭素数1～30の有機基の場合、水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、イミド基、エーテル結合等で置換されていてもよい。

これらのリン化合物の好ましい具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、ジメチルホスフェート、メチルホスフェート、3-ヒドロキシプロピルホスフェート、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、ジメチルエチルホスファイト、ジメチルホスファイト、メチルホスファイト、3-ヒドロキシプロピルホスファイト、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスファイト、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウ

As the desirable example of these phosphorus compounds, A trimethyl phosphate, a triethyl phosphate, a tri propyl phosphate, a tributyl phosphate, a tri pentyl phosphate, the phosphate xyl a tri toward, a tri toward butyl phosphate, a trioctyl phosphate, a dimethylethyl phosphate, a dimethyl phosphate, a methyl phosphate, 3-hydroxy-propyl phosphate, a bis (3-hydroxy-propyl) phosphate, a tris (3-hydroxy-propyl) phosphate, a triphenyl phosphate, a trimethyl phosphite, a triethyl phosphite, a tri propyl phosphite, a tributyl phosphite, a tri pentyl phosphite, the phosphite xyl a tri toward, a tri toward butyl phosphite, a trioctyl phosphite, a dimethylethyl phosphite, a dimethyl phosphite, a methyl phosphite, 3-hydroxy-propyl phosphite, a bis (3-hydroxy-propyl) phosphite, a tris (3-hydroxy-propyl) phosphite, a triphenyl phosphite, the sodium phosphate, potassium phosphate, phosphoric acid magnesium, a calcium phosphate, a phosphoric acid dimethyl sodium, a phosphoric acid methyl disodium, phosphoric acid, phosphorous acid, an ethyldiethyl phosphono acetate, etc. are mentioned.

From the viewpoint that the effect of colouring prevention and a melting stability is excellent, and that the capability which bars polymerisation is low, a trimethyl phosphate, a triethyl phosphate, a tri propyl phosphate, phosphoric acid, phosphorous acid, and an ethyldiethyl phosphono acetate are especially preferable.

As the quantity of the phosphorus compound contained in the polyester resin composition of this invention, or fiber, it can be shown with the weight fraction of the phosphorus element contained in a resin composite or fiber.

As the range, it is desirable that it is 5-250 ppm.

If it is less than 5 ppm, the effect of generating suppression of a decomposition product is not exhibited sufficiently. If 250 ppm is exceeded, these effects will be obtained sufficiently.

But, since a polymerization catalyst carries out a deactivation partially, melting

ム、リン酸カルシウム、リン酸ジメチルナトリウム、リン酸メチルジナトリウム、リン酸、亜リン酸、エチルジエチルホスホノアセテート等が挙げられ、着色防止、熔融安定性の効果が優れ、重合を妨げる能力は低くという観点から、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、リン酸、亜リン酸、エチルジエチルホスホノアセテートが特に好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物または繊維中に含まれるリン化合物の量としては、樹脂組成物や繊維中に含まれるリン元素の重量分率を以て示すことができ、その範囲としては、5～250ppmであることが好ましい。5ppm未満では分解物の発生抑制の効果が十分に発揮されず、250ppmを超えると、これらの効果は十分に得られるものの、重合触媒が部分的に失活するために熔融重合や固相重合が進行しにくくなる。好ましくは35～150ppm、更に好ましくは50～120ppmである。

また、アクロレインやアリルアルコールの発生の抑制、更には着色防止、熔融安定性の向上を達成するためには、本発明のポリエステル樹脂組成物及びその繊維にヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することも好ましい。もちろん、先に述べたリン化合物との併用も好ましい。このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、公知のものを使用してよく、例

polymerisation and a solid state polymerization come to seldom go on.

Preferably, it is 35-150 ppm.

It is 50-120 ppm more preferably.

moreover in order to attain suppression of generating of an acrolein and allyl alcohol, and further colouring prevention and improvement of a melting stability, it is also desirable to add hindered phenol-based antioxidant for the polyester resin composition and its fiber of this invention.

Of course, the combined use with the phosphorus compound described previously is also desirable.

A well-known thing may be used as such hindered phenol-based antioxidant.

If it illustrates, Pentaerythritol-tetra extractives [3 - (3,5- di- tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1,1,3-tris (2- methyl-4-hydroxy- 5-tert-butyl phenyl) butane, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris (3,5- di- tert-butyl-4-hydroxy benzyl) benzene, 3,9-bis {2-[3- (3-tert-butyl - 4-hydroxy-5-methylphenyl propionyloxy) -1, 1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetra oxa spiro [5, 5] undecane, 1,3,5-tris (4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6- dimethylbenzene) isophthalic acid, triethyl glycol-bis [3 - (3-tert-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1,6- hexanediol-bis [3 - (3,5- di- tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 2,2- thio-diethylene-bis [3 - (3,5- di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Octadecyl-3-(3,5- di- tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] are mentioned.

Among them, pentaerythritol-tetra extractives [- (3,5- di- tert-butyl-4-hydroxyphenyl) 3 Propionate] octadecyl-3-(3,5- di- tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] etc. is desirable.

示するならばペンタエリスリトール-テトラエキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス {2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンゼン) イソフタル酸、トリエチルグリコール-ビス [3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオージエチレン-ビス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が挙げられる。中でもペンタエリスリトール-テトラエキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3

— (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等が好ましい。

ヒンダードフェノール系酸化安定剤の使用量としては、樹脂組成物や繊維重量に対して0.002～2重量%が好ましい。これは、2重量%を超えると着色する場合があることと、2重量%以上添加しても熔融安定性を向上させる能力が飽和するからである。また、0.002重量%未満では、アクロレインやアリルアルコールの発生抑制効果が小さい。好ましくは、0.02～1重量%である。

更に、本発明のポリエステル樹脂組成物及びその繊維中に、コバルト化合物が含まれると、アクロレインやアリルアルコールの生成を抑制する他に、得られた樹脂組成物や繊維の白度を大きく高めるという効果がある。コバルト化合物としては、酢酸コバルト、ギ酸コバルト、炭酸コバルト、プロピオン酸コバルト等を用いることができる。コバルト化合物の量としては、樹脂組成物や繊維重量に対して1～25 ppmであることが好ましい。1 ppm未満では分解物の発生抑制や白度向上の効果が十分に発揮されず、25 ppmを超えると、樹脂組成物や繊維が黒っぽくすんでしまい、用途限定が生じる。好ましくは、2～30 ppm、更に好ましくは3～15 ppmである。

As the amount of the hindered phenol-based oxidation stabilizer used, 0.002 - a 2 weight % are desirable based on a resin composite or a fiber weight.

This is because that when exceeding a 2 weight %, there is a colouring case, and that even when it adds more than a 2 weight %, the capability to improve a melting stability will be saturated.

Moreover, if it is less than 0.002 weight%, the generating restriction effect of an acrolein or allyl alcohol is small.

Preferably, it is 0.02-1 weight%.

Furthermore if a cobalt compound is contained in the polyester resin composition of this invention, and its fiber, formation of an acrolein or allyl alcohol is controlled. In addition, the obtained resin composite and the whiteness of fiber are greatly raised.

The above-mentioned effect is expectable.

As a cobalt compound, a cobaltous acetate, formic acid cobalt, cobalt carbonate, propionic acid cobalt, etc. can be used.

It is desirable that it is 1-25 ppm to a resin composite or a fiber weight as quantity of a cobalt compound.

If it is less than 1 ppm, the effect of generating suppression of a decomposition product or the improvement in the whiteness is not exhibited sufficiently. If 25 ppm is exceeded, a resin composite and fiber have been blackly somber.

Application limitation is generated.

Preferably, it is 2-30 ppm.

It is 3-15 ppm more preferably.

Depending on the need, various additives, for example, lusterless agents other than a titanium oxide, a thermostabilizer, an antifoamer, a colour adjustment agent, a flame retardant, antioxidant, the ultraviolet absorber, the infrared rays absorber, the nucleus agent, the whitening agent, etc. may be used for the polyester resin

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、酸化チタン以外の艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、増白剤などを共重合、または混合して用いられていてもよい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法については特に制限はないが、好ましい方法を以下説明する。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と1, 3-プロパンジオールを反応させて、テレフタル酸の1, 3-プロパンジオールエステル及び/またはそのオリゴマーを生成させ、その後、重縮合反応させて、ポリエステルを製造する方法において、反応開始から重縮合反応が終了する任意の段階で、一度溶剤に酸化チタンを加え攪拌後、酸化チタン粒子の凝集体を除く操作を行って得られる該溶剤に酸化チタンが分散した液を反応物に添加し、その後重縮合反応を完結させて得ることができる。

ここで重要なのは、凝集体が除かれた酸化チタン分散液の調整方法である。

まず、粉末状の酸化チタンを溶剤に0.1～70重量%になるように添加し、十分攪拌して見かけ上均一に分散した液を調

composition of this invention by copolymerising or mixing.

There is especially no limitation about the production of the polyester resin composition of this invention.

However, a desirable method is explained below.

As for the polyester resin composition of this invention, Main-in terephthalic acid dicarboxylic acid or the lower alcohol ester derivative of terephthalic acid like a dimethyl terephthalate is made to react with 1,3- propanediol.

1,3- propanediol ester of terephthalic acid and/or the oligomer is made to form.

Then, a polycondensation reaction is carried out.

In the method of producing polyester, a titanium oxide is added to a solvent at once in the arbitrary steps which a polycondensation reaction completes from the reaction initiation. The operation except the aggregate of a titanium oxide particle is carried out after stirring. The obtained liquid which the titanium oxide dispersed in this solvent is added to a reaction material.

A polycondensation reaction can be completed after that and it can obtain.

The adjusting method of a titanium oxide dispersion liquid that the aggregate was removed is important here.

First, a powder-like titanium oxide is added so that it may become 0.1-70 weight% to a solvent.

It stirs enough. The liquid dispersed seemingly uniformly is prepared.

The desirable content of the titanium oxide in

製する。該溶剤中の酸化チタンの好ましい含量は、10～50重量%である。また、用いる溶剤としては特に制限はなく、1,3-プロパンジオール、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、メタノール、トルエン等を用いることができるが、特に好ましくは1,3-プロパンジオールである。攪拌方法としては特に制限はないが、効率的な攪拌が好ましく、例えばハイスピードミキサー、ホモジナイザー、ニーダーを用いた攪拌が好ましい。また、ボールミル、ビーズミル等による凝集物の粉碎操作を攪拌後併用してもよい。攪拌時間としては、10分～48時間が好ましい。

こうした酸化チタン分散液は見かけ上均一に見えるが、酸化チタン粒子の凝集体が大量に含まれている。例えば、この分散液を顕微鏡観察すると、ところどころに酸化チタンの凝集体が観察される。このような状態の酸化チタン分散液を用いて、PTTを重合しても、酸化チタンの凝集体が大量に含まれるために、紡口パック圧上昇速度の大きい樹脂組成物しか得ることはできない。この凝集体は機械的に砕くことも可能であるが、砕くよりも分散液から凝集体を除去する操作が、効率的かつ簡便で経済的である。

そこで、見かけ上均一に酸化チタンが分散した液には、次に凝集体を除去する操作を施す必要がある。凝集体除去操作としては、公知の方法を用いてよく、例えば、遠心分離、フィル

this solvent is 10-50 weight%.

Moreover, there is especially no limitation as a solvent to use.

1,3- propanediol, an ethylene glycol, 1,4-butanediol, methanol, toluene, etc. can be used. However, it is 1,3- propanediol especially preferable.

There is especially no limitation as the stirring method.

However, efficient stirring is desirable. For instance, the stirring using the high speed mixer, the homogenizer, and the kneader is desirable.

Moreover, grinding operation of the aggregate by the ball mill, the beads mill, etc. may be used together after stirring.

As a stirring time, 10 minutes - 48 hours are desirable.

Such a titanium oxide dispersion liquid looks seemingly uniform.

However, the aggregate of a titanium oxide particle is contained in large quantities.

for instance, if the microscope observation of this dispersion liquid is carried out, the aggregate of a titanium oxide will be observed in some places.

The titanium oxide dispersion liquid of such a state is used.

Even if it polymerises PTT, since the aggregate of a titanium oxide is contained in large quantities, only the resin composite with a large spin mouth pack pressure climbing speed can be obtained.

This aggregate can also be broken mechanically.

However, rather than breaking, operation of removing an aggregate from a dispersion liquid is efficient and simple, and economical.

Then, next operation of removing an aggregate needs to be performed to the liquid in which the titanium oxide dispersed seemingly uniformly.

A well-known method may be used as aggregate removal operation. For instance, a centrifugation, filter filtration, etc. are mentioned.

Since a centrifugation is the most simple and

ター濾過等が挙げられる。遠心分離は最も簡単でかつ効率がよいので、凝集体を除去するには最良の方法である。用いる遠心分離機としては特に制限はなく、連続式であっても、バッチ式でもよい。遠心分離を行う時に注意すべきことは回転速度とその時間であり、あまり高速で長時間行くと微分散している酸化チタンも遠心分離されて分散液から除かれてしまう。逆に回転速度が遅すぎたり処理時間が短すぎると、分離が不十分となる。回転速度は少なくとも500rpmが好ましく、特に好ましくは2000~10000rpmで、処理時間は2~90分が好ましい。フィルター濾過する場合、用いるフィルターの孔サイズとしては、200~2000メッシュが好ましく、特に好ましくは、300~700メッシュが好ましい。この場合、複数のフィルターを通してよく、また同じフィルターを複数回通過させてもよい。フィルターの種類としては特に制限はなく、金属製、セラミック製、不織布等の有機物製等が挙げられる。

こうして除去される酸化チタンの凝集体は、最も長い部分が5 μ mを超える酸化チタンの粒子がひとかたまりになった凝集体であり、可能な限り除かれることが好ましい。こうして得られた酸化チタン微分散液中の酸化チタンの含有量は、10~30重量%が好ましい。

is efficient. It is a best method in order to remove an aggregate.

There is especially no limitation as a centrifugal separator to use. Either of a continuous system or a batch type is sufficient.

What should be careful when centrifuging, is a rotational speed and its time.

If it carries out not much for a long time at high speed, the titanium oxide which is carrying out the microdispersion will also be centrifuged. It will remove from a dispersion liquid.

Conversely if a rotational speed is too slow, or the processing time is too short, the isolation will become inadequate.

500 rpm of rotational speed is desirable at least.

It is 2000 - 10000 rpm especially preferable. The processing time of 2-90 minutes is desirable.

When carrying out filter filtration, as hole size of the filter to use, 200-2000 meshes are desirable.

300-700 meshes are desirable especially preferable.

In this case, a some filter may be passed through. Moreover multiple passage of the same filter may be carried out.

There is especially no limitation as a kind of filter. Organic substance manufacturing of metal, ceramic manufacturing, a nonwoven fabric, etc. is mentioned.

The aggregate of the titanium oxide in this way removed is an aggregate in which the particle of the titanium oxide whose longest part exceeds 5 micrometres became one lump.

Removing as much as possible is desirable.

It is desirable that the content of the titanium oxide in the titanium oxide microdispersion liquid thus obtained is 10-30 weight%.

以下、重合条件の詳細を説明する。重合方法としては、基本的には公知の方法を用いることができる。

すなわちテレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と、1, 3-プロパンジオールを200~240℃の温度で反応させて、その後少なくとも1 torr以下、好ましくは0.5 torr以下の減圧下、250~290℃、好ましくは260~280℃で重縮合反応させて目的とする樹脂組成物を得る。

テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と1, 3-プロパンジオールの仕込み時のモル比は、1:1.3~1:3、好ましくは1:1.5~1:2.5である。1:1.3よりも1, 3-プロパンジオールが少なければ、反応時間が著しく長くなって樹脂組成物が着色してしまう。また、1:3よりも1, 3-プロパンジオールの量が多くなると、ビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルの生成量が多くなってしまう。

テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と、1, 3-プロパンジオールを反応させるのために、触媒を用いることが好ましく、好ましい例としては、チタンテトラブ

Hereafter, the detail of the polymerisation conditions is explained.

As the polymerisation method, a well-known method can be used fundamentally.

That is, a main-in terephthalic acid dicarboxylic acid or the lower alcohol ester derivative of terephthalic acid like a dimethyl terephthalate, is made to react with 1,3-propanediol at the temperature of 200-240 degrees C.

It is below at least 1 torr after that.

Preferably, it is under reduced pressure of 0.5 or less torrs. It is 250-290 degrees C.

Preferably, it is 260-280 degrees C. A polycondensation reaction is carried out and a target resin composite is obtained.

Molar ratio at the time of the preparation of terephthalic acid a main dicarboxylic acid, or the lower alcohol ester derivative of terephthalic acid like a dimethyl terephthalate and 1,3-propanediol, is 1:1. 3-1:3, preferably, it is 1:1.5 to 1:2.5.

1:1. If 1,3- propanediol is fewer than 3, the reaction time will become long remarkably. A resin composite will colour.

Moreover, if the quantity of 1,3- propanediol increases more than 1:3, the quantity of formation of bis (3-hydroxy-propyl) ether will increase.

It is desirable to use a catalyst for reacting terephthalic acid a main dicarboxylic acid or the lower alcohol ester derivative of terephthalic acid like a dimethyl terephthalate with 1,3-propanediol.

As a desirable example, 1 sort or more of titanium alkoxide represented by titanium tetrabutoxide and the titanium tetra iso propoxide, cobaltous acetate, a calcium acetate, a magnesium acetate, zinc acetate, acetic acid titanium, non-crystalline titanium oxide precipitate, non-crystalline titanium oxide / silica coprecipitation, non-crystalline titanium oxide / zirconia coprecipitation are mentioned.

As the quantity of transesterification catalysts, preferably, it is 0.02-0.15 weight%.

The polycondensation catalyst needs to use definitely.

トキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸チタン、非晶性酸化チタン沈殿物、非晶性酸化チタン／シリカ共沈殿物、非晶性酸化チタン／ジルコニア共沈殿物等の1種もしくはそれ以上が挙げられる。エステル交換触媒量としては、好ましくは0.02～0.15重量%である。

重縮合触媒は、必ず用いることが必要である。例えば、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、酢酸アンチモン、三酸化アンチモン等が重縮合触媒として挙げられ、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイドは、反応速度が速いので特に好ましい。重縮合触媒量としては、好ましくは0.03～0.15重量%である。

本発明に用いられるリン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物は、重合のどの段階で添加してもよく一気にあるいは数回に分けて添加してもよいが、リン化合物の添加はエステル交換反応終了後以降が、エステル交換反応を妨げることなく、樹脂組成物の着色を最も抑えることができる点で好ましい。なお、反応物の温度が用いるリン化合物の沸点よりも高くなる場合は、そのま

For instance, titanium alkoxide represented by titanium tetra butoxide and the titanium tetra isopropoxide, acetic acid antimony, antimony trioxide, etc. are mentioned as a polycondensation catalyst.

Titanium alkoxide represented by titanium tetra butoxide and the titanium tetra isopropoxide is especially preferable since reaction rate is rapid.

As the polycondensation catalyst amount, preferably, it is 0.03-0.15 weight%.

The phosphorus compound used for this invention, hindered phenol-based antioxidant, and a cobalt compound may be added in any step of polymerisation. It may be added at once or divide into several times. It is desirable that addition of a phosphorus compound is conducted after the transesterification completion at point which can restrain the colouring of a resin composite most, without barring transesterification.

In addition, when the temperature of a reaction material is higher than the boiling point of the phosphorus compound, if it adds then, it will evaporate. It becomes impossible to add predetermined quantity.

ま添加すると、蒸発して所定の量を添加することができなくなる。このような場合は、一度1, 3-プロパンジオールに少なくとも50℃以上の温度で溶解させ、一度1, 3-プロパンジオールと反応させて沸点を高めてから添加する方法が特に好ましい。このような方法を用いることで、所望のリン元素量を樹脂組成物に付与することが可能となる。また、コバルト化合物は触媒として用いてもよい。

酸化チタン粒子の凝集体が除かれた酸化チタン分散液については、好ましくは触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物を添加後に加えるのがよい。これは、凝集体が除かれた酸化チタン分散液を先に添加し、触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物を後で添加すると、触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物が重合物の表面に当たった部分は局部的にpHが大きく変わるので、そのショックで酸化チタンが凝集する可能性があるからである。好ましくは、触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物を添加後、少なくとも1分以上十分攪拌した後、凝集体が除かれた酸化チタン分散液を添加するのが好ましい。また、添加するときの温度も250℃を超えると、熱ショックで凝集する可能性が高くなるので、好ましくは250℃以下で添加するのがよい。

In such a case, it is made to dissolve in 1,3-propanediol at the temperature of at least 50 degrees C or more at once.

It is made to react with 1,3-propanediol at once. The method of adding after raising a boiling point is especially preferable.

By using such a method, a desired phosphorus element weight can be provided to a resin composite.

Moreover, a cobalt compound may be used as a catalyst.

About the titanium oxide dispersion liquid from which the aggregate of a titanium oxide particle was removed, it is good to add preferably, after adding a catalyst, a phosphorus compound, hindered phenol-based antioxidant, and a cobalt compound.

This is because that when the titanium oxide dispersion liquid from which the aggregate was removed is added previously, and A catalyst, a phosphorus compound, hindered phenol-based antioxidant, and a cobalt compound are added later, the part where a catalyst, a phosphorus compound, hindered phenol-based antioxidant, and the cobalt compound hit on the surface of polymer changes pH greatly locally, and that a titanium oxide may aggregate with the shock.

Preferably, it stirred enough more than at least 1 minute after adding a catalyst, a phosphorus compound, hindered phenol-based antioxidant, and a cobalt compound. Then, it is desirable to add the titanium oxide dispersion liquid from which the aggregate was removed.

Moreover, if the temperature when adding also exceeds 250 degrees C, possibility of aggregating by the heat shock becomes high.

Adding below 250 degrees C preferably is good.

If the polyester resin composition thus obtained reaches a predetermined intrinsic viscosity, it will be taken out from the polymerisation pot.

Transformation is carried out to a solid-like object.

In order to remove the titanium oxide aggregate slightly formed during polymerisation at this time, the bottom of the polymerisation pot

こうして得られたポリエステル樹脂組成物は、所定の極限粘度に達すると、重合釜から取り出され、固体状物に変換させる。この時に、重合中にわずかに生成した酸化チタン凝集体を除くために、重合釜の底にフィルターを備えて、凝集体を取り除いてもよく、またそうすることは好ましい。この際に用いるフィルターとしては特に制限はないが、100～2000メッシュが好ましい。

こうして得られたポリエステルの樹脂組成物の極限粘度は、通常0.4から0.9程度まで到達させることができ、本発明の目的を達成するものであるが、極限粘度を0.9より高めることは困難となる場合がある。なぜならば、極限粘度を上げるために反応温度を高くしたりすると、熱分解が起こり粘度が上がりにくくなる場合があるからである。そこで、0.9以上の極限粘度を達成する方法として、好ましい方法は固相重合を用いることである。固相重合を用いると2.0までも極限粘度を高めることが可能となる。固相重合はチップ、粉、繊維状、板状、ブロック状にした樹脂組成物を窒素、アルゴン等の不活性ガスの存在下、あるいは100 torr以下、好ましくは10 torr以下の減圧下で170～220℃、3～48時間程度行うことができる。

本発明のポリエステル繊維は、以下の(1)～(4)の条件を満たすことを特徴とする極限粘度が0.4～2のポリエス

is equipped with a filter.

An aggregate may be removed. Moreover doing so is desirable.

In this case there is especially no limitation as a filter to use.

However, 2000 meshes of 100-s are desirable.

The intrinsic viscosity of the polyester resin composition thus obtained can usually be made to reach from 0.4 to about 0.9.

The objective of this invention is attained.

However, it may become difficult to raise an intrinsic viscosity from 0.9.

It is because that if reaction temperature is made high in order to raise an intrinsic viscosity, thermal decomposition will happen, and it may be hard coming to go up viscosity.

Then, as how to attain 0.9 or more intrinsic viscosities, a desirable method is using a solid state polymerization.

If a solid state polymerization is used, an intrinsic viscosity can be raised also to 2.0.

Solid state polymerization can be conducted The resin composite made into the shape of a chip, powder, fibrous, tabular, and a block in the presence of inert gas, such as nitrogen and argon, or under reduced pressure of 100 or less torrs, and preferably, 10 or less torrs, at 170-220 degrees C, for about 3-48 hours.

The polyester fiber of this invention fulfills the conditions of following (1)-(4).

The intrinsic viscosity characterized by the above-mentioned is the polyester fiber of 0.4-2. Moderate grinding is carried out by satisfying these conditions.

Coefficient of friction is reduced.

Abrasion property was improved. It becomes fiber with few fuzz and thread breakage.

テル繊維である。これらの条件を満足することで、適度な艶消しが行われ、摩擦係数が低減され、摩耗性が改良された、毛羽や糸切れが少ない繊維となる。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されているポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径0.01~2 μm の酸化チタンが0.01~3重量%含有されること

(3) 酸化チタン粒子が集った凝集体であって、その最長部長さが5 μm を超える凝集体が12個/mg繊維以下であること

(4) 複屈折率が0.03以上であること

本発明のポリエステル繊維に必須な条件の内(1)と(2)については、樹脂組成物の内容と同じであるので、以下に条件(3)と(4)について説明を行う。

本発明のポリエステル繊維には、酸化チタン粒子が集った凝集体であって、その最長部長さが5 μm を超える凝集体が12個/mg繊維以下であることが必要である。この凝集体の個数は実施例の〔2〕酸化チタン凝集体の測定で測定される数値である。凝集体の個数が12個/mg繊維を超えると、繊維の摩耗性が低下したり、毛羽や単糸切れが起こりやすくなる。もちろん、このような状態では、紡

(1) It consists of the polyester resin component by which 90 weight% or more is constituted from a poly trimethylene terephthalate.

(2) The titanium oxide of 0.01-2 micrometres of mean particle diameters contains 0.01-3 weight%.

(3) It is the aggregate in which the titanium oxide particle gathered.

The aggregate whose longest part length exceeds 5 micrometres is below 12 pieces/mg fiber.

(4) The rate of birefringence refraction is 0.03 or more.

in conditions indispensable to the polyester fiber of this invention, since it is the same as that of the content of a resin composite about (1) and (2) Condition (3) and (4) are explained to below.

It is the aggregate in which the-izing titanium particle gathered, an acid at the polyester fiber of this invention.

It is required for the aggregate to which the longest part length exceeds 5 micrometres to be below 12 pieces/mg fiber.

The number of this aggregate is a numerical value measured by measurement of [2] titanium oxide aggregate of an Example.

If the number of an aggregate exceeds 12 pieces/mg fiber, the abrasion property of fiber will reduce.

Moreover, fuzz and a single yarn breakage become easy to happen.

Of course, in such the state, spinning *

糸・延伸性も低く、紡糸収率も低い。好ましくは7個/mg繊維以下、更に好ましくは、3個/mg繊維以下、最も好ましくは1個/mg繊維以下である。

本発明のポリエステル繊維の複屈折率は0.03以上であることが必要である。複屈折率は、繊維中におけるポリマー鎖の繊維軸方向での配向を示すパラメーターである。複屈折率が0.03未満であると、得られた繊維のポリマー鎖の配向が不足しポリマー鎖が動きやすい状態のまま存在するので、繊維の摩擦係数が高くなったり、繊維の摩耗性が低下したりして、本発明の目的を達成できない他、更には常温付近に保存しても繊維の物性が経時的に変化する。このような構造変化のしやすい状態で布帛にしても染色性や布帛物性が保存状態で変化するために、染色斑や物性斑を起こしやすい布帛となってしまう。このような問題を完全になくすためには、好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.06以上である。また、0.03~0.06では、繊維の配向が不十分なため、更に延伸を加えながら、撚りを掛けたり仮撚すると、バルキー性やストレッチ特性を持つ加工糸を提供することもできる。

本発明のポリエステル繊維の形態は、長繊維、短繊維のいずれであってもよい。また長繊維の場合、マルチフィラメント、モノフィラメントのいずれであってもよく、スパンボンド法、マイクロウェブ法等による不織

ductility is also low. A spinning yield is also low. Preferably, it is 7 /mg fiber or more.

More preferably, it is below 3 pieces/mg fiber.

Most preferably, it is below 1 piece/mg fiber.

The rate of birefringence refraction of the polyester fiber of this invention needs to be 0.03 or more.

The rate of birefringence is a parameter which shows the orientation in the fiber axial direction of the polymer chain in fiber.

If the rate of birefringence is less than 0.03, since it exists, been in the state where the orientation of the polymer chain of obtained fiber carries out an insufficiency, and it is easy to move a polymer chain, the coefficient of friction of fiber becomes high.

Moreover, the abrasion property of fiber reduces.

Even when it cannot attain the objective of this invention, and also it preserves near normal temperature further, the physical property of fiber varies over time.

Even when it makes to a textile in the state where it is easy to carry out such a structural change, in order that a dyeability and a textile physical property may vary in the state of preservation, it will become the textile which tends to generate a uneven dyeing and physical property spots.

In order to eliminate such a problem completely Preferably, it is 0.05 or more.

It is 0.06 or more preferably.

Moreover, the orientation of fiber inadequate-strokes in 0.03-0.06. If a twist is hung or a false twist is carried out, adding drawing furthermore Process yarn with the bulkiness or a stretch characteristic can also be provided.

The form of the polyester fiber of this invention may be any of a long fibre and a short fibre.

moreover the case of a long fibre, it may be any of a multifilament and a monofilament. The nonwoven fabric by the spun bond method, the micro web method, etc. may process.

Furthermore, the polyester fiber of this invention, Drawing yarn obtained by the usual method, the straight-drawing method, the high-

布に加工されてもよい。

更に、本発明のポリエステル繊維は、通常法、直延法、高速紡糸法等で得られる延伸糸、仮撚り加工等に用いる半延伸糸（いわゆるPOY）、各種加工糸等、通常の合成繊維で 사용되는構造のものは全て含むことができる。

総デニールとしても特に制限はなく、5～1000d、衣料用に用いる時は特に5～200dが好ましい。単糸デニールも特に制限はないが、好ましくは0.0001～10dである。もちろん、モノフィラメントとして使用する時は、10～2000dであってもよい。また断面形状についても、丸型、三角型、扁平型、星型、W型等、特に制限はなく、中実であっても中空であってもよい。

以下、本発明のポリエステル繊維の物性について説明する。

例えば、延伸糸の場合、強度は極限粘度と延伸倍率によっても異なるが、少なくとも2.5 g/d以上、通常3.5 g/d以上である。特に、強度に関する本発明の最大の特徴は、酸化チタン粒子の凝集体量が少なく、しかも原料ポリマーの熔融安定性を十分に高めているために、極限粘度を高めても熔融段階で分子量低下が起こりにくく、高い強度を発現することが可能となることである。従って、本発明のポリエステル繊維では、例えば極限粘度が0.7程度で4 g/d以上、極限粘度

speed spinning method, etc., Half-drawing yarn used for a temporary twist process etc. (the so-called POY), Various process yarn etc., What all of the structure used by usual synthetic fibre can contain.

There is especially no limitation also as the total denier. 5-1000d, Especially when using for garments, 5-200d are desirable.

Especially limitation does not have a single yarn denier, either.

However, preferably, they are 0.0001-10d.

Of course, when using it as a monofilament, it may be 10-2000d.

Moreover about a cross-sectional shape, limitation does not have a circle type, a trigonum type, a flat type, a star type, W type, etc., either.

It may be a hollow even if it is solid.

Hereafter, the physical property of the polyester fiber of this invention is explained.

For instance, in the case of drawing yarn, strength changes also with an intrinsic viscosity and draw magnifications.

At least 2.5 g/d or more [however,]

It is usual 3.5 g/d or more.

Especially the maximum characteristic of this invention about strength has the few quantity of aggregates of a titanium oxide particle. And since the melting stability of a raw material polymer is raised sufficiently, even when it raises an intrinsic viscosity, a molecular weight reduction seldom happens in a melting step.

It is able to express high strength.

Accordingly, about by 0.7, an intrinsic viscosity can also express strength of 5 g/d at the polyester fiber of this invention, for example, if 4 g/d or more, and an intrinsic viscosity become one or more.

が1以上になれば、 5 g/d の強度を発現することも可能となる。この場合の伸度としては、25～50%程度である。

繊維の弾性率は、本発明のポリエステル繊維の大きな特徴であり、 $20\sim30\text{ g/d}$ 程度と極めて小さい値を示す。弾性率が小さいということは、その布帛が極めてソフトな風合いを示すということを意味する。また、弾性回復性が極めて優れるというのも本発明のポリエステルの大きな特徴である。繊維を15%程度まで伸長しても本発明のポリエステル繊維は、ほぼ100%元の長さに戻り、20%伸長でも、通常は70%以上、場合によっては80%を超える弾性回復率を示す。従って、本発明のポリエステル繊維を布帛にすると、用途ごとに適切な光沢と強さを持ちながら、ソフトな風合いでかつ、ストレッチ性のよいものを提供することが可能となる。更に、酸化チタンの分散性が著しく優れているので、摩擦係数を下げて、ガイドやロール等への引っかかりを抑制して紡糸性を高め、更に、凝集物が欠陥となることなく、摩耗性がよい繊維となっている。

本発明のポリエステル繊維は、前述した本発明のポリエステル樹脂組成物に既知のPTTの紡糸方法を適用して製造することができる。例えば、本発明者らによる国際公開番号WO 99/11845号や国際公開番号WO 99/27168号に開示された紡糸方法をそのまま用

As an elasticity in this case, it is about 25-50%.

The elasticity of fiber is the big characteristic of the polyester fiber of this invention.

20-30 g /about d, and very small value are shown.

That an elasticity is small implies that the textile shows a very soft feel.

Moreover, because elastic recoverability is extremely excellent, it is the big characteristic of the polyester fiber of this invention.

Even when it carries out the elongation of fiber to about 15%, the polyester fiber of this invention returns to original length about 100%, 20% elongation is usually also 70 % or more. In the case, the elastic recovery factor exceeding 80% is shown.

Therefore, if the polyester fiber of this invention is made into a textile, what has a soft feel and good stretch property can be provided, having a suitable glossiness and suitable strength for every application.

Furthermore, since the dispersibility of a titanium oxide is remarkably excellent, coefficient of friction is lowered.

Connection in a guide, a roll, etc. is controlled and spinning property is raised.

Without the aggregate furthermore serves as a defect Abrasion property serves as good fiber.

The polyester fiber of this invention can be produced to the polyester resin composition of this invention mentioned above applying the spinning method of known PTT.

For instance, it is especially preferable to use the spinning method disclosed by the present inventors, in the international laid-open (kokai) number WO of No. 99/11845 and the international laid-open (kokai) number WO of No. 99/27168 as it is.

that is, the polyester fiber of this invention is at least 100 ppm

Preferably, it was made to dry to a moisture content 50 ppm or less. Melting of the resin composite of this invention is carried out using an extruder etc.

A fused resin composite is wound up behind the bottom of extrusion from a spin mouth after that.

いることが特に好ましい。すなわち、本発明のポリエステル繊維は、少なくとも100ppm、好ましくは50ppm以下の水分量まで乾燥させた本発明の樹脂組成物を押出機等を用いて熔融させ、その後熔融した樹脂組成物を紡口より押出した後に巻き取り、次いで延伸を行うことにより得ることができる。ここで巻き取った後に延伸を行うとは、紡糸を行った後にボビン等に巻き取り、この糸を別の装置を用いて延伸する、いわゆる通常法や、紡口より押し出された樹脂組成物が完全に冷却固化した後、一定の速度で回転している第一ロールに数回以上巻き付けられることにより、ロール前後での張力が全く伝わらないようにし、第一ロールと第二ロールの次に設置してある第二ロールとの間で延伸を行うような、紡糸-延伸工程を直結したいわゆる直延法を指す。

本発明のポリエステル繊維は、単独使い、又は布帛の一部に使用することで、ソフト性、ストレッチ性、発色性に優れた布帛となる。布帛の一部に使用する場合、用いる本発明の繊維以外の他の繊維としては特に制限はないが、特にストレッチ繊維、セルロース繊維、ウール、絹、アセテート繊維等の繊維と混用することで、公知の合成繊維や化学繊維を用いた混用布帛では得られないソフト感やストレッチ性といった特徴を発現させることができる。ここで、布帛とは織編物をいう。

Subsequently it can obtain by drawing. That drawing after winding up here means that after carrying out the spinning, it winds up in a bobbin etc.

This yarn is drawn using another apparatus. It is the usual so-called method, the resin composite squeezed out from the spin mouth carried out cooling solidification completely. Then, it winds around the first roll currently rotated at fixed velocity more than several times. The tensile strength before and after roll is made not to be transmitted by above at all.

It refers to the so-called straight-drawing method which directly coupled the spinning-drawing process which draws, directly between a first roll and the second rolls currently installed to the next of a first roll. The polyester fiber of this invention is used for a part of independent usage or textile.

It becomes the textile excellent in soft property, stretch property, and colouring property thereby.

When using it for a part of textile, there is especially no limitation as the other fiber other than fiber of this invention to use.

However, it uses with fiber, such as stretch fiber, cellulose fiber, a wool, a silk, and acetate fiber, together especially. It can express the characteristic of soft feeling and the stretch property which are not obtained by the mixed use textile using well-known synthetic fibre or well-known chemical fiber.

Here, the woven and knitted fabric is called textile.

本発明の布帛は、上記の混用布帛をも含め、用いるポリエステル繊維の形態、製編織方法については特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、経糸または緯糸に用いる平織物、リバーシブル織物等の織物、トリコット、ラッセル等の編物などが挙げられ、その他交撚、合糸、交絡を施してもよい。

本発明の布帛は、混用布帛も含め、染色されていてもよく、例えば製編織後、常法により精練、プレセット、分散染料又はカチオン染料による染色、ファイナルセットの過程を経て染色することができる。また、必要に応じて、精練後、染色前に常法によりアルカリ減量処理することができる。特に、カチオン染料を使用する場合は、5-スルホイソフタル酸に代表されるスルホイソフタル酸塩を全カルボン酸成分に対して、1~3モル%、好ましくは1.5~2.5モル%共重合させることが必要である。

精練は40~98℃の温度範囲で行うことができる。特にストレッチ繊維との混用の場合には、リラックスさせながら精練することが弾性を向上させるのでより好ましい。

染色前後の熱セットは一方あるいは両方共省略することも可能であるが、布帛の形態安定性、染色性を向上させるためには両方行うことが好ましい。熱セットの温度としては、120~190℃の温度、好ましくは

The textile of this invention also includes an above-mentioned mixed use textile.

There is especially no limitation about the form of the polyester fiber to use, and the fabric production method. A well-known method can be used.

For instance, plain weave used for a warp or a weft, Woven fabrics, such as a reversible woven fabric, knitted fabrics, such as tricot and the raschel, etc. are mentioned.

In addition union twisting, a doubling, and a tangle may be given.

The textile of this invention also includes a mixed use textile.

It may colour. For instance, it can colour through the process of colouring by scouring, the presetting, the disperse dye, or the cationic dye, and a final set by the conventional method after fabric production.

Moreover, an alkali amount decrease process can be carried out by the conventional method after scouring and before colouring depending on the need.

Especially when using a cationic dye, it is the sulpho isophthalic acid salt represented by 5-sulpho isophthalic acid 1 - 3 mol% based on all carboxylic acid components.

It is required to carry out a 1.5-2.5 mol% copolymerisation preferably.

Scouring can be carried out by the 40-98-degree C temperature range.

It is more desirable to scour especially, making it relax in the mixed use with stretch fiber, since elasticity is improved.

The thermosetting before and behind colouring can also omit one side or both.

However, in order to improve the shape-stable property of a textile, and a dyeability, it is desirable to carry out both.

As temperature of a thermosetting, it is 120-190 degrees C in temperature.

Preferably, it is 140-180 degrees C.

As a thermosetting time, it is 10 seconds - 5 minutes.

Preferably, it is 20 seconds - 3 minutes.

The colouring is 70-150 degrees C, without

140~180℃であり、熱セット時間としては10秒~5分、好ましくは、20秒~3分である。

染色はキャリアを用いることなく、70~150℃、好ましくは、90~120℃、特に好ましくは90~100℃の温度で行うことができる。染色を均質に行うために、酢酸や水酸化ナトリウム等を用いて染料に応じたpHに調整すると同時に、界面活性剤から構成された分散剤を使用することは特に好ましい。

染色後は公知の方法によりソーピングまたは還元洗浄を行う。これらの方法は公知の方法でよく、例えば、炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液中で、ハイドロサルファイトナトリウム等の還元剤を用いて処理することができる。

発明を実施するための最良の実施形態

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例などにより限定されるものでない。なお、実施例中の主な測定値及び評価値は以下の測定方法もしくは評価方法で得られたものである。

〔1〕極限粘度の測定

この極限粘度 $[\eta]$ は、オストワルド粘度管を用い、35℃、o-クロロフェノールを用いて比粘度 η_{sp} と濃度C (g/100ミリリットル)の比 η_{sp}/C を濃度ゼロに外挿

using a carrier.

Preferably, it is 90-120 degrees C.

It can carry out at the temperature of 90-100 degrees C especially preferable.

In order to carry out the colouring homogeneously, It adjusts to pH depending on the dyestuff using acetic acid, sodium hydroxide, etc. It is especially preferable to use simultaneously the dispersing agent which consisted of an interfacial activator.

After colouring carries out a soaping or a reduction cleaning by the well-known method.

These methods are good by the well-known method. For instance, it can process in alkaline water solutions, such as sodium carbonate and sodium hydroxide, using reducer, such as a sodium hydrosulfite sodium.

The best embodiment for inventing

Hereafter, an Example is given and this invention is explained in detail.

However, this invention is not limited by the Example etc.

In addition, the main measured values and the evaluation value in an Example were obtained by the following measurement or evaluation methods.

〔1〕 Measurement of an intrinsic viscosity

As for this intrinsic viscosity $[\eta]$, an Ostwald viscosity tube is used. 35 degrees C and the o-chlorophenol are used. Extrapolation of the ratios $(\eta)_{sp}/C$ of specific viscosity $(\eta)_{sp}$ and concentration C (g/100 ml) is carried out to concentration zero.

It asked according to the following formulas.

し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C)$$

〔2〕酸化チタン凝集体の測定
 樹脂組成物または繊維 1 mg を 2 枚の 15 mm × 15 mm のカバーガラスに挟み込み、ホットプレート上で (融点 + 20 ~ 30) °C の温度で溶融させた。溶融後、カバーガラスに 100 g の荷重を掛けて、溶融物をカバーガラスからはみ出さないように、2 枚のカバーガラス間に密着させ広げ、それを冷水に投入して急冷した。急冷させることで、ポリマーの結晶化を妨げ、酸化チタンの分散状態を観察しやすくなる。同様の操作を 5 回行い、カバーガラスに挟まれたサンプルを 5 つ用意した。

このサンプルを光学顕微鏡を用いて、カバーガラス間に広がった樹脂組成物を 200 倍の倍率で拡大し、カバーガラス内に広がった樹脂組成物を全領域観察した。酸化チタンの凝集体は、分散した酸化チタン粒子よりも大きくなっているが、顕微鏡を通して見える凝集体の、最長部長さが 5 μm を越えるものを酸化チタンの凝集体とし、その数を数え用いた樹脂組成物又は繊維の単位重量当たりの数に換算した。用意した 5 つのサンプル全てについて同様の観察を行い、その平均値を凝集体の数 (単位: 個 / mg 樹脂又は、個 / mg 繊維) とした。

〔3〕ポリエステル樹脂組成物又は繊維中のリン元素量及びコ

$$[(\eta)] = \lim_{C \rightarrow 0} ((\eta)_{sp} / C)$$

〔2〕 Measurement of a titanium oxide aggregate

1 mg a resin composite or fiber is inserted to the 15 mm * 15 mm cover glass of 2 sheets.

Melting was carried out at the temperature of degree (melting point + 20-30) C on the hot plate.

A 100g load is imposed on a cover glass after melting.

It is made to contact between the cover glasses of 2 sheets so that a melt may not be protruded from a cover glass. It extends.

It was supplied to cold water and quenched. The crystallization of a polymer is barred by carrying out rapid quenching.

It becomes easy to observe the dispersion state of a titanium oxide.

Similar operation is carried out 5 times.

Five preparation of the sample pinched into the cover glass was carried out.

The light microscope is used this sample. The resin composite which spread between cover glasses is enlarged for the multiplying factor of 200 increment.

The all-domain observation of the resin composite which spread in the cover glass was carried out.

The aggregate of a titanium oxide is larger than the dispersed titanium oxide particle.

However, the longest part length of the aggregate which passes through a microscope and is visible makes the thing exceeding 5 micrometres the aggregate of a titanium oxide.

It converted into the number of per unit weight of the resin composite which counted and used the number, or fiber.

An observation similar about all the prepared five samples is carried out.

The average was made into the number of aggregates (a unit: piece / mg resin, or a piece / mg fiber).

〔3〕 Measurement of the phosphorus element weight and a cobalt element weight in a

バルト元素量の測定

リン元素量及びコバルト元素量は、高周波プラズマ発光分光分析（機種：IRIS-AP、サーモジャーレルアッシュ社製）を用いて測定した。

分析試料は、以下のようにして調整した。三角フラスコ0.5 gの樹脂組成物又は繊維と15ミリリットルの濃硫酸を加え、150℃のホットプレート上で3時間、350℃のホットプレート上で2時間分解させた。冷却後、過酸化水素水を5ミリリットル加え、酸化分解した後、その液を5ミリリットルまで濃縮し、濃塩酸／水（1：1）の水溶液を5ミリリットル加え、更に水を40ミリリットル加え分析試料とした。

〔4〕酸化チタンの平均粒径の測定

原料の酸化チタンの平均粒径は、酸化チタンをヘキサメタリン酸ナトリウム1 g／リットル水溶液に分散させ、堀場製作所製レーザー回折式／散乱式粒度分布測定装置（LA-920）を用いて測定した。

樹脂組成物中又は繊維中の酸化チタンの平均粒径は、〔2〕と同様にカーバークラス内で溶融させたポリマー中に分散した酸化チタン粒子を顕微鏡観察し、300個分散した酸化チタン粒子の最長部長さの平均値を平均粒径とした。本発明の場合、原料の酸化チタンの平均粒径とポリマー中の平均粒径は、ほぼ同じ値を示すので、いずれの測定法を用いてもよい。

〔5〕ポリエステル樹脂組成物

polyester resin composition or fiber, the phosphorus element weight and the cobalt element weight were measured using the high-frequency plasma emission spectral analysis (model:IRIS-AP, made in thermo "jarrel"ash company).

An analysis specimen is the following and was made and adjusted.

The resin composite or fiber of 0.5g of Erlenmeyer flasks, and a 15 ml concentrated sulfuric acid are added.

It is 3 hours on a 150-degree C hot plate. It was made to decompose for 2 hours on a 350-degree C hot plate.

5 ml of hydrogen-peroxide solutions is added after cooling. After carrying out an oxidative degradation, it carries out that it is concentrated of the liquid to 5 ml.

5 ml of the aqueous solution of a concentrated hydrochloric acid/water (1:1) is added. Furthermore 40 ml of water was added and it considered as the analysis specimen.

〔4〕 Measurement of the mean particle diameter of a titanium oxide

The mean particle diameter of the titanium oxide of a raw material makes hexa metaphosphoric acid sodium 1 g /liter aqueous solution disperse a titanium oxide.

It measured using the Horiba, Ltd. manufacturing laser diffraction formula / dispersion formula particle size distribution measuring apparatus (LA-920).

As for the mean particle diameter of the titanium oxide in a resin composite or fiber, the microscope observation of the titanium oxide particle dispersed in the polymer melted within the carver glass like [2] is carried out.

The average of the longest part length of the titanium oxide particle dispersed 300 pieces was made into the mean particle diameter.

In the case of this invention, the mean particle diameter of the titanium oxide of a raw material and the mean particle diameter in a polymer show the almost same value. therefore, any measuring method may be used.

〔5〕 The spin mouth pack pressure raise model test of a polyester resin composition

の紡口パック圧上昇モデルテスト

押出機を用いて265℃で溶融させた、水分率が100ppm以下のポリエステル樹脂組成物を、20メッシュのフィルターは通るが、28メッシュのフィルターは通れない粒度の砂の層(濾過面積660mm²×厚さ2cm)を通過させ、次に①孔径が50メッシュのフィルター、②孔径が150メッシュのフィルター、③孔径が300メッシュのフィルター、④孔径が20μmの焼結フィルター(US FILTER社製、DYNALLOY X-7)、⑤孔径が50メッシュのフィルターを濾過面積660mm²で①から⑤の順に通過させ、その後0.23mmの孔が12個開いた紡口を通過させて、25g/minの吐出速度で大気中に放出させた時、押出機を出て砂の層に入る時点での圧力の、吐出開始から5時間経過した時から20時間経過した時の間の上昇分を測定した。この場合、圧上昇が40kg/cm²以下であれば、工業的なスケールで紡糸を行っても、紡口パック圧上昇が問題のないレベルである。

〔6〕アクロレイン、アリルアルコールの発生量の測定

丸形炉(三菱化学社製、塩素-硫黄測定装置TOX-10Σ)に樹脂組成物又は繊維をのせ、130℃、24時間、50ミリリットル/minの流量の空気を流し、試料を通過した空気を漏らすことなく、ドライアイス/アセトンバス中に通した

The moisture content which carried out melting at 265 degrees C using the extruder is a polyester resin composition 100 ppm or less. It is made to pass through the layer (2 cm in filtration area 660 mm²* thickness) of sand of the particle size which can pass the filter of 20 meshes but cannot pass the filter of 28 meshes. Next (1) The filter the number of pore sizes is 50 mesh, (2) The filter the number of pore sizes is 150 mesh, (3) The filter the number of pore sizes is 300 mesh, (4) The sintering filter whose pore size is 20 micrometres (made in US FILTER company and DYNALLOY X-7), (5) The filter the number of pore sizes is 50 mesh.

The above filters are passed in the order of (5) from (1) by filtration area 660 mm².

The spin mouth which 12 holes of 0.23 mm opened after that is passed.

When carrying out a release into atmospheric air at the discharge velocity of 25 g/min, A raised part of the pressure in the time of coming out of an extruder and going into the layer of sand the between when elapsing for 20 hours from the time of elapsing for 5 hours from discharge initiation was measured.

In this case, if a pressure raise is 40 kg/cm² or less, even when a industrial scale carries out the spinning, a spin mouth pack pressure raise is a satisfactory level.

〔6〕 Measurement of the quantity of generating of an acrolein and allyl alcohol
A resin composite or fiber is put on a round furnace (made in a Mitsubishi Chemical company, chlorine-sulfur measuring apparatus TOX-10 (SIGMA)). Air of the rate of flow of 50 ml/min is passed at 130 degrees C, 24 hours.

Without leaking, air which passed the specimen is guided to the tube (into a tube, filled with the polyoxymethylene) passed through in dry ice / acetone bath.

The acrolein which in this way generated, and allyl alcohol were caught in the tube.
Next, this tube is connected with a heat detachment apparatus (made in the Shimadzu Corp. company, FLS-1).
It is heated from -30 Degrees C to 200 Degrees C.

チューブ (チューブの中にはポリオキシメチレンを充填している) に導いた。こうして発生したアクロレイン、アリルアルコールをチューブ中に捕捉した。次に、このチューブを加熱離脱装置 (島津製作所社製、FLS-1) に繋ぎ、 -30°C から 200°C まで加熱して、チューブ中のアクロレイン、アリルアルコールを気化させ、GC/MS (ガスクロマトグラフィーとマススペクトル測定器が繋がったもの、島津製作所社製、QP-5000、カラム: DB 624、60m) に導き、 40°C から 200°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定して、捕捉したアクロレイン、アリルアルコールの量を求めた。この量は、樹脂組成物又は繊維 1 g を用いた時、空气中、 130°C 、24 時間加熱した時に発生する、アクロレイン、アリルアルコールの量 (用いた樹脂組成物を基準として、ppm 単位で示す) を示す。

〔7〕樹脂組成物紡糸性評価方法 (毛羽率の測定)

水分率を 50 ppm 以下に乾燥したポリエステル樹脂組成物を押出温度 270°C で溶融させ、紡口孔 (36 孔、直径 0.23 mm) を通し、イソオクチルステアレート 52 重量%、オレイルエーテル 27 重量%、炭素数 15、16 のアルカンシルホネートナトリウム 11 重量%、レッドウッド粘度が 130 秒の流動パラフィン 10 重量% からなる油剤を繊維重量に対して 0.4~0.7 重量% に

The acrolein in a tube and allyl alcohol are made to vaporize.

It guides to GC/MS (that with which the gas chromatography and the mass spectrum measuring device were connected, made in the Shimadzu Corp. company, QP-5000, column: DB 624 and 60m).

It measures at the $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ temperature increase rate from 40°C to 200°C .

The quantity of the caught acrolein and allyl alcohol was calculated.

This quantity shows the quantity of the acrolein and allyl alcohol which are generated when heating at 130°C in the air for 24 hours when using a resin composite or 1g of fiber. (It is shown per ppm on the basis of the used resin composite).

〔7〕 The resin composite spinning property evaluation method (measurement of the rate of fuzz)

Melting of the polyester resin composition which dried the moisture content to 50 ppm or less is carried out at 270°C of extrusion temperatures.

A spin mouth hole (36 holes, diameter of 0.23 mm) is passed through.

52 weight% of iso octyl stearates, 27 weight% of oleyl ether, 11 weight% of the alkane sulphonate sodiums of carbon numbers 15 and 16, A Redwood viscosity is 10 weight% of the liquid paraffins for 130 seconds. The oil substance which consists of above is made to adhere so that it may become 0.4-0.7 weight% based on fiber weight.

A melt spinning is carried out by the spinning velocity of 1600 m/min.

Furthermore it drew at 55°C of hot rolls, and 140°C of hot plates.

The fineness of obtained fiber and the number of filaments were set as 50d/36f.

The rate of fuzz takes 1000 500g pirns.

Among them, the thing with the fuzz which came out to the surface is counted.

the number is divided by 1000. The numerical value multiples 100. It used as fuzz percentage (%).

なるように付着させ、1600 m/minの紡糸速度で熔融紡糸し、更にホットロール55℃、ホットプレート140℃で延伸を行った。得れた繊維の繊度、フィラメント数は、50 d/36 fに設定した。毛羽率は500 gパーンを1000本取り、その中で表面に出た毛羽があるものを数え、その数を1000で割った数値に100を掛けてを毛羽率(%)とした。

〔8〕 繊維の力学物性(強度、伸度、弾性率)の測定

JIS-L-1013に準じて測定した。

〔9〕 複屈折率の測定

繊維便覧-原料編、p. 969(第5刷、1978年丸善株式会社)に準じ、光学顕微鏡とコンペンセーターを用いて、繊維表面に観察されるリターデーションから求めた。

〔10〕 弾性回復率の測定

繊維をチャック間距離20 cmで引っ張り試験機に取り付け、伸長率20%まで引っ張り速度20 cm/minで伸長し1分間放置した。この後、再び同じ速度で収縮させ、応力-歪み曲線を描く。繊維の収縮中、応力がゼロになった時の伸度を残留伸度(A)とする。弾性回復率は以下の式に従って求めた。

$$\text{弾性回復率}(\%) = ((20 - A) / 20) \times 100$$

〔11〕 摩擦係数の測定

ここでは、フィラメント・金属動摩擦係数を求めた。エイコー測器(株)製のμメーターを用いて下記の条件で測定した。

〔8〕 Measurement of the dynamics physical property (strength, an elasticity, elasticity) of fiber

It measured according to JIS-L-1013.

〔9〕 Measurement of the rate of birefringence

It is based on a fiber manual-raw material edition, p.969 (the 5th print, 1978 Maruzen Co., Ltd. K.K.). The light microscope and the compensator are used.

It asked from retardation observed by the fiber surface.

〔10〕 Measurement of an elastic recovery factor

Fiber is attached in a tension test device in 20 cm of the distance between chucks.

An elongation is carried out by 20 cm/min of a tension velocity, to 20% of extensibility. It was left for 1 minute.

It is made to contract at the again same velocity after this.

A stress-distortion curve is drawn.

An elasticity when stress becomes zero is made into residual elasticity (A) during contraction of fiber.

It asked for the elastic recovery factor according to the following formulas.

$$\text{Elastic recovery factor}(\%) = ((20 - A) / 20) * 100$$

〔11〕 Measurement of coefficient of friction

Here, it asked for filament * metal coefficient of dynamic friction.

It measured on condition that the following using microns of ray co- measurement apparatus Co., Ltd. Manufacturing micro- meter.

Tension strength of 0.4 g/d is applied to the iron cylinder with a diameter of 25 mm which finished the surface to the mirror surface, and which is a friction object, and The entering direction and the direction of the appearance of a friction object of fiber are set tat 90 degrees. Coefficient of dynamic friction of fiber micro- m when making it rub at the rate of 100 m/min 25 degrees C, the atmosphere of 65% RH, Was calculated according to the following formulas. micro-m= (360*2.3026/2(pi)(theta))*log10(T2/T1 T1: Tension strength of the entrance to a friction object (it considers as the tension strength of 0.4g per denier)

摩擦体である、表面を鏡面に仕上げた直径25mmの鉄製円筒に繊維を0.4g/dの張力を掛けながら、繊維の摩擦体への入り方向と出方向を90°にして25℃、65%RHの雰囲気下、100m/minの速度で摩擦させた時の繊維の動摩擦係数 μ を以下の式に従って求めた。

$$\mu = (360 \times 2.3026 / 2\pi\theta) \times \log_{10}(T2 / T1)$$

T1 : 摩擦体への入側の張力
(デニール当たり0.4g相当の張力とする)

T2 : 摩擦体より出側の張力

π : 円周率

θ : 90°

[12] 糸摩擦切断数の測定

糸摩擦切断数は、繊維同士を擦り合わせた時に切断が起こるまでの擦り合わせた回数で示したものである。繊維の摩耗しやすさの目安となるものである。すなわち回数が多いほど、摩耗性がよい(摩耗しにくい)ことを示す。

糸摩擦切断数は、東洋精機製作所(株)の糸摩擦抱合力試験機(No. 890)を用いて測定した。糸の両端に滑車を通して並んだ2つの留め金で糸の両端を結びつけた。この留め金は20mmのストローク長で往復運動することができる。滑車を回転させ、2回撚りを掛けて、50gの荷重を掛けて、150ストローク/分で留め金を往復させた。往復運動の回数はカウ

T2: the tension strength of an exit from a friction object.

(pi) : circular constant

(theta): 90 degrees

[12] Measurement of the number of yarn friction cuttings

The number of yarn friction cuttings, shows the number of times made to rub until a cutting happened when making fiber rub.

It becomes the standard of the ease of abrading out of fiber.

That is, abrasion property shows a good (it is hard to abrade out) thing so that there is much number of times.

The number of yarn friction cuttings was measured using the yarn friction linkage power test device (No.890) of an Toyo Seiki manufacture place Co., Ltd.

The ends of yarn were tied up with the two clasp which passed through the trochlea to the ends of yarn and was located in a line with them.

The reciprocating motion of this clasp can be carried out by 20 mm stroke length.

The trochlea is rotated.

A twist is hung twice.

A 50g load is imposed.

The clasp was made to reciprocate at 150

ンターで計測することができ、糸切断までの回数を糸摩擦切断数として求めた。

参考例 1

以下の実施例で使用した酸化チタン分散液は下記により調製したものである。

方法①：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径 0.5 μm のアナターゼ型酸化チタンを 20 重量% 加え、1000 rpm で 10 時間攪拌した。

方法②：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径 0.5 μm のアナターゼ型酸化チタンを 21 重量% 加え、1000 rpm で 10 時間攪拌した。その後、6000 rpm の遠心分離を 25 分を行い、上澄み液のみ単離した。処理液中の酸化チタンの含量は 20 重量% であった。遠心分離器で除去された酸化チタンを光学顕微鏡で観察したところ、最長部長さが 5 μm を超える、酸化チタン粒子が集まった凝集体が存在した。

方法③：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径 0.5 μm のアナターゼ型酸化チタンを 21 重量% 加え、1000 rpm で 10 時間攪拌した。その後、500 メッシュのフィルターを 3 回通した。処理液中の酸化チタンの含量は 20 重量% であった。遠心

stroke/min.

The number of times of a reciprocating motion is measurable with counter.

It asked for the number of times to a yarn cutting as the number of yarn friction cuttings.

Reference Example 1

The titanium oxide dispersion liquid used in the following Examples is prepared by the following.

Method (1)：

20 weight% of the anatase type titanium oxides of mean particle diameter 0.5 micrometre is added to 1,3- propanediol.

It stirred for 10 hours by 1000 rpm.

Method (2)：

21 weight% of the anatase type titanium oxides of mean particle diameter 0.5 micrometre is added to 1,3- propanediol. It stirred for 10 hours by 1000 rpm.

Then, 6000 rpm is centrifuged 25 minutes.

Only the supernatant liquid was isolated.

The content of the titanium oxide in a process liquid was 20 weight%.

The titanium oxide removed with the centrifugation vessel was observed by the light microscope. The aggregate in which the titanium oxide particle to which the longest part length exceeds 5 micrometres gathered existed.

Method (3)：

21 weight% of the anatase type titanium oxides of mean particle diameter 0.5 micrometre is added to 1,3- propanediol. It stirred for 10 hours by 1000 rpm.

Then, the filter of 500 meshes was passed through 3 times.

The content of the titanium oxide in a process liquid was 20 weight%.

The titanium oxide removed with the

分離器で除去された酸化チタンを光学顕微鏡で観察したところ、最長部長さ5 μ mを超える酸化チタン粒子が集まった凝集体が存在した。

方法④：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径0.5 μ mのアナターゼ型酸化チタンを21重量%加え、1000 rpmで10時間攪拌した。その後、500メッシュのフィルターを1回通し、更に6000 rpmの遠心分離を25分を行い、上澄み液のみ単離した。処理液中の酸化チタンの含量は20重量%であった。遠心分離器で除去された酸化チタン粒子を光学顕微鏡で観察したところ、最長部長が5 μ mを超える、酸化チタン粒子が集まった凝集体が存在した。

【実施例1～8】

テレフタル酸（以下、TPAと略記する）1300重量部と1, 3-プロパンジオール1369重量部を混合し、常圧下、ヒーター温度240℃でエステル化した。チタンテトラブトキシド（0.1重量%/TPA、この単位は、TPAに対する重量比を表す）、表1に示すリン化合物又は/及びヒンダードフェノール系酸化防止剤、表1に示す参考例1の方法②～④で得た酸化チタン分散液を順に5分おきに加え、270℃、0.2 torrで2.5時間重縮合した。尚、リン化合物やヒンダードフェノール系酸化防止剤は、1, 3-プロパンジオールの2重量%溶液の形で重合系に添加

centrifugation vessel was observed by the light microscope. The aggregate in which the titanium oxide particle exceeding the longest part length of 5 micrometres gathered existed.

Method (4) :

21 weight% of the anatase type titanium oxides of mean particle diameter 0.5 micrometre is added to 1,3- propanediol. It stirred for 10 hours by 1000 rpm.

Then, the filter of 500 meshes is passed through once.

Furthermore 6000 rpm is centrifuged 25 minutes.

Only the supernatant liquid was isolated.

The content of the titanium oxide in a process liquid was 20 weight%.

The titanium oxide particle removed with the centrifugation vessel was observed by the light microscope. The aggregate in which the titanium oxide particle to which the head of the longest division exceeds 5 micrometres gathered existed.

[Examples 1-8]

Terephthalic acid (it describes as TPA nearly hereafter) 1300 weight parts and 1,3-propanediol 1369 weight parts are mixed.

It esterified at the heater temperature of 240 degrees C under the normal pressure.

Titanium tetra butoxide (0.1 weight%, TPA, and this unit express the weight ratio opposing to TPA), the phosphorus compound or/and hindered phenol-based antioxidant which are shown in Table 1, the titanium oxide dispersion liquid obtained by method (2) - (4) of Reference Example 1 shown in Table 1. The above are added in order every 5 minutes.

It polycondensed for 2.5 hours by 270 degrees C and 0.2 Torr.

In addition, a phosphorus compound and hindered phenol-based antioxidant were added to the polymerisation system in form of the 2 weight % solution of 1,3- propanediol.

Moreover weight% of the phosphorus compound in a table, hindered phenol-based

した。また表中のリン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、酸化チタン分散液の重量%は最終的に得られた樹脂組成物中の重量%を示す。こうして得られた極限粘度0.68の樹脂組成物をロープ状に水中に引き出し、チップ状にカットした。その後、窒素雰囲気下で、215℃、5～7時間固相重合を行い、ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物中の酸化チタン粒子の平均粒径は0.5 μmであった。

こうして得られた樹脂組成物を用いて、(7)の紡糸方法によって延伸糸を得た。繊維物性は表2に示す。実施例1～8のいずれの場合も、酸化チタン粒子の凝集体の個数、摩擦係数共に小さく、そのために毛羽率が低く品質のよいPTT繊維を得ることができた。また、すべての実施例では、アクロレイン及びアリルアルコールの発生量は低いレベルであった。また、実施例1、5の糸摩擦切断数は、各々431回、453回であった。なお、得られた繊維中の酸化チタン粒子の平均粒径は、0.5 μmであった。

【比較例1】

リン化合物やヒンダードフェノール系酸化防止剤は、加えずに、参考例1の方法①で酸化チタン分散液を添加した以外は実施例1を繰り返した。

得られた樹脂組成物には凝集体が多く含まれ、そのために紡ロパック圧は52 kg/cm²

antioxidant, and a titanium oxide dispersion liquid shows weight% in the resin composite finally obtained.

The resin composite of the intrinsic viscosity 0.68 in this way obtained is underwater pulled out in the shape of a rope.

It cut into the chip.

Then, 215 degrees C and a 5-7 hours solid state polymerization are carried out under nitrogen atmosphere.

The polyester resin composition was obtained.

The mean particle diameter of the titanium oxide particle in the obtained resin composite was 0.5 micrometre.

In this way the obtained resin composite is used.

Drawing yarn was obtained by the spinning method of (7).

A fiber physical property is shown in Table 2.

In any case of Examples 1-8, the number of the aggregate of a titanium oxide particle and coefficient of friction are small. Therefore the rate of fuzz was able to obtain low quality PTT fiber.

Moreover, in all the Examples, the quantity of generating of an acrolein and allyl alcohol was the low level.

Moreover, the numbers of yarn friction cuttings of Examples 1 and 5 were each 431 times and 453 times.

In addition, the mean particle diameter of the titanium oxide particle in obtained fiber was 0.5 micrometre.

[Comparative Example 1]

Neither a phosphorus compound, nor hindered phenol -based antioxidant is added. The titanium oxide dispersion liquid was added by method (1) of Reference Example 1.

Example 1 was repeated except above. Many aggregate is contained in the obtained resin composite.

Therefore a spin mouth pack pressure shows 52 kgs and big value.

The rate of fuzz also became large.

と大きな値を示し、毛羽率も大きくなった。摩擦係数も悪くなっていたことも、毛羽率を下げる原因と思われる。また、このチップを擦った時に生成する粉の量は、実施例1のチップと比較して多かった。

また、糸摩擦切断数は、76回と低かった。

【比較例2】

トリメチルホスフェートを0.05重量%を加え、酸化チタンを加えずに、参考例1の方法①で酸化チタン分散液を添加した以外は実施例1を繰り返した。

得られた樹脂組成物には、酸化チタンは含まれないために紡口パック圧は9 kg/cm²と小さな値を示しているが、摩擦係数が高く、延伸時に、ホットロールに繊維が引っかかり、その結果毛羽率も大きくなった。また、得られた繊維は光沢が強すぎ、安っぽい感触を与えた。

【比較例3】

酸化チタンを含まない、極限粘度0.72のPETと、実施例1で用いた酸化チタンをエチレングリコール中で②の方法で分散させた酸化チタン分散液を用いて重合した酸化チタン0.5重量%含む、極限粘度0.72のPETの50d/36fの繊維の摩擦係数を測定したところ、各々1.967と1.934であった。この場合、繊維にはオレイルオレエート30重量%、ヘキシルステアレート35重量%、乳化剤30重量%、

That coefficient of friction was also bad is considered to be the cause which lowers the rate of fuzz.

Moreover, there was much quantity of the powder formed when rubbing this chip compared with the chip of Example 1.

Moreover, the number of yarn friction cuttings was as low as 76 times.

[Comparative Example 2]

0.05 weight% is added a trimethyl phosphate. A titanium oxide is not added. The titanium oxide dispersion liquid was added by method (1) of Reference Example 1.

Example 1 was repeated except above.

Since a titanium oxide is not contained, it shows the value with a spin mouth pack pressure as small as 9 kgs to the obtained resin composite.

However, coefficient of friction is high. Fiber is caught in a hot roll at the time of drawing.

As a result, the rate of fuzz also became large.

Moreover, obtained fiber has a too strong glossiness.

The cheap touch was provided.

[Comparative Example 3]

PET of an intrinsic viscosity 0.72 which does not contain a titanium oxide, and the titanium oxide dispersion liquid which distributed the titanium oxide used in Example 1 by the method of (2) in the ethylene glycol are used. Coefficient of friction of 50d/36f fiber of PET of an intrinsic viscosity 0.72 contained 0.5 weight% of the polymerised titanium oxides was measured. It was each 1.967 and 1.934.

In this case, 0.7 weight% of the oil substances which consist of 30 weight% of oleyl oleates, 35 weight% of hexyl stearates, 30 weight% of emulsifiers, and 5 weight% of antielectric agents was made to adhere to fiber.

Moreover, both the numbers of yarn friction cuttings were 2000 times or more.

制電剤 5 重量% からなる油剤を 0.7 重量% 付着させた。また、糸摩擦切断数は、共に 2000 回以上であった。

また、実施例 1 で用いた酸化チタンをエチレングリコール中で①の方法で分散させた酸化チタン分散液を用いて重合した酸化チタンを 0.5 重量% 含む、極限粘度 0.72 の PET の 50 d / 36 f の繊維を調製した。油剤は、上記の油剤を使用した。この繊維の中の凝集体数は 16 個 / mg 繊維であり、摩擦係数は 1.936、糸摩擦切断数は 2000 回以上であった。

PET 繊維は、PTT と類似の化学構造を持つが、PTT 繊維の場合とは大きく異なり、摩擦係数や摩耗性に凝集体が与える影響は軽微である。

【実施例 9】

テレフタル酸ジメチル（以下、DMT と略記する）25000 重量部、1,3-プロパンジオール 21553 重量部、エステル交換触媒として、酢酸カルシウムと酢酸コバルト 4 水和塩の 7 : 1 混合物を理論ポリマー量の 0.1 重量% / DMT（この単位は、DMT に対する重量比を表す）加え、50℃、で 3 時間エステル交換した。その後、トリメチルホスフェートを 0.1 重量% / DMT 加え、更に方法④で酸化チタン液を加え、酸化チタンの含量を 0.4 重量% にした。その後、0.1 torr の真空下、275℃で 3 時間重合を行い、極限粘度

Moreover, the titanium oxide dispersion liquid which distributed the titanium oxide used in Example 1 by the method of (1) in the ethylene glycol is used. 50d/36 f fiber of PET of an intrinsic viscosity 0.72 including 0.5 weight% of the polymerised titanium oxides was prepared.

The oil substance used the above-mentioned oil substance.

The number of aggregates in this fiber is 16 pieces/mg fiber.

Coefficient of friction is 1.936. The number of yarn friction cuttings was 2000 times or more.

PET fiber has a chemical constitution similar to PTT.

However, it differs from the case of PTT fiber greatly.

The influence which an aggregate imparts to coefficient of friction or abrasion property is light.

[Example 9]

Dimethyl terephthalate (it describes as DMT nearly hereafter) 25000 weight parts, 1,3-propanediol 21553 weight parts, the 7:1 mixture of a calcium acetate and cobaltous acetate 4 hydrated salt as a transesterification catalyst 0.1 weight% / DMT of the quantity of theoretical polymers (this unit expresses the weight ratio opposing to DMT) are added.

The ester interchange of the 50 degrees C was carried out for 3 hours.

Then, a trimethyl phosphate is added 0.1 weight% / DMT.

Furthermore a titanium oxide liquid is added by the method (4). The content of a titanium oxide was made into 0.4 weight%.

Then, polymerisation is carried out for 3 hours at the under vacuum of 0.1 Torr, and 275 degrees C.

The ester resin composite excellent in the whiteness of an intrinsic viscosity 0.75 was

0.75の白度に優れたエステル樹脂組成物を得た。リン元素の含量は、180ppm、コバルト元素の含量は20ppmであった。

〔7〕前述した樹脂紡糸性評価方法の紡糸方法で得られた繊維の酸化チタンの凝集体の数は、1個/mg繊維で紡口パック圧上昇は12kg/cm²であり、かつ摩擦係数も低くそのために毛羽率が低く品質のよいPTT繊維を得ることができた。繊維中のリン元素の含量は、175ppm、コバルト元素の含量は15ppmであった。また、アクロレインやアリルアルコールの発生量は、低いレベルであった。又、繊維中の酸化チタンの平均粒径は0.5μm、PTT含有量は99重量%であった。

表1 原料(ポリエステル樹脂組成物)の組成と物性
 実施例 添加剤 リン元素量 PPM 酸化チタン含有量 PTT量重量% 極限粘度 dl/g Tio₂凝集体の個数個/mg樹脂 圧上昇 kg/cm²
 上段:アクロレイン量 下段:アリルアルコール量 PPM

| | | | |
|-----|------------------------|------|------|
| 1 | OP (OCH ₃) | 30.0 | 0 |
| 5 | 重量% | 88 | 方法② |
| 0.5 | 重量% | 98.7 | 0.92 |
| 2 | 25 | 3.97 | 2 |
| 2 | OP (OCH ₃) | 30.0 | 0 |
| 5 | 重量% | 80 | 方法③ |
| 0.5 | 重量% | 98.9 | 0.92 |
| 4 | 35 | 3.58 | 3 |
| 3 | OP (OCH ₃) | 30.0 | 0 |

obtained.

The content of a phosphorus element is 180 ppm.

The content of a cobalt element was 20 ppm.

〔7〕 The number of the aggregates of the titanium oxide of fiber obtained by the spinning method of the resin spinning property evaluation method mentioned above is 1 piece/mg fiber.

A spin mouth pack pressure raise is 12 kgs.

And coefficient of friction is also low. Therefore the rate of fuzz is low. Quality PTT fiber was able to be obtained.

The content of the phosphorus element in fiber is 175 ppm.

The content of a cobalt element was 15 ppm.

Moreover, the quantity of generating of an acrolein or allyl alcohol was the low level.

moreover, the mean particle diameter of the titanium oxide in fiber was 0.5 micrometre PTT content was 99 weight%.

Table 1 The composition and the physical property of a raw material (polyester resin composition)

Row (left to right) : Example, An additive, a phosphorus element weight (PPM), titanium oxide content (%), and PTT quantity (weight%), Intrinsic viscosity (dl/g), Number of Tio₂ aggregate (a piece / mg resin), Pressure raise (kg/cm-squared) Upper stage : The quantity of acroleins, Lower stage : The quantity of allyl alcohol (PPM)

| | | | |
|------------------------|--|------|------------|
| 1 | 30.05 Weight% (OCH ₃) of OPs | 88 | 0.5 |
| Weight% of Method (2) | 98.7 | 0.92 | 2 |
| 2 | 30.05 Weight% (OCH ₃) of OPs | 80 | 0.5 |
| Weight% of Method (3) | 98.9 | 0.92 | 4 |
| 3 | 30.05 Weight% (OCH ₃) of OPs | 83 | |
| Method (4) 0.5 Weight% | 98.8 | 0.92 | 1 |
| 3.78.4 | | | |
| 4 | -0 Method (4) 0.5 Weight% | 98.7 | 0.92 |
| 17 | 4.210.1 | | |
| 5 | 10100.05 Weight% of lrgs | 0 | Method (4) |

5 重量% 83 方法④0.5 0.5 Weight% 98.7 0.92 1 15 4.07.8
 重量% 98.8 0.92 1
 15 3.78.4
 4 - 0 方法④0.5 重
 量% 98.7 0.92 2
 17 4.210.1
 5 I r g 10100.05 重
 量% 0 方法④0.5 重量%
 98.7 0.92 1 15
 4.07.8

6 OP (OCH3) 30.0 6 10100.03 Weight% of 30.02 Weight%
 2 重量% I r g 10100.0 (OCH3) Irgs of OPs 40 Method (4) 0.5
 3 重量% 40 方法④0.5 Weight% 98.7 0.92 1 16 3.45.6
 重量% 98.7 0.92 1
 16 3.45.6
 7 OP (OCH3) 30.1 7 30.1 Weight% (OCH3) of OPs 161
 重量% 161 方法④0.0 Method (4) 0.05 Weight% 98.6 0.92 1 11
 5 重量% 98.6 0.92 3.25.1
 1 11 3.25.1
 8 OP (OCH3) 30.1 8 30.1 Weight% (OCH3) of OPs 156
 重量% 156 方法④2.0 Method (4) 2.0 Weight% 98.6 0.92 7 25
 重量% 98.6 0.92 7 3.45.7
 25 3.45.7
 9 OP (OCH3) 30.1 9 30.1 Weight% (OCH3) of OPs 157
 重量% 157 方法④0.4 Method (4) 0.4 Weight% 99.2 0.75 2 12
 重量% 99.2 0.75 2 3.55.8
 12 3.55.8

【比較例】

1 - 0 方法①0.5 重
 量% 98.7 0.92 3
 2 52 4.312.6
 2 OP (OCH3) 30.0
 5 重量% 85 添加せず 9
 9.1 0.92 0 9 3.
 05.1
 PTT: ポリトリメチレンテレ
 フタレート
 I r g 1010: ペンタエリス
 リトール-テトラエキス [3-

[Comparative Example]

1 -0 0.5 Weight% of Method (1) 98.7 0.92
 32 52 4.312.6
 2 30.05 Weight% (OCH3) of OPs 85 It
 Does Not Add. 99.1 0.92 0 9 3.05.1
 PTT: The poly trimethylene terephthalate
 Irg1010: Pentaerythritol-tetra extractives [3 -
 (3,5- di- tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(チバスペシャリティーケミカル社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)

表2 ポリエステル繊維と物性
実施例 添加剤 リン元素量 p
pm 酸化チタン含有量% P
TT量重量% 極限粘度 dl/
g Tio₂凝集体の個数個/
mg 繊維 上段:アクロレイン
量下段:アリルアルコール量 p
pm 強度 g/d 伸度% 弾
性率 g/d 弾性回復率% 複
屈折率 摩擦係数 羽毛率%

1 OP (OCH₃) 30.0
5重量% 87 方法② 0.5
重量% 98.6 0.90 2
3.87.1 4.2 37 2
3 89 0.072 1.5
00 0.2
2 OP (OCH₃) 30.0
5重量% 78 方法③ 0.5
重量% 98.8 0.90 2
3.48.2 4.2 37 2
3 85 0.073 1.5
01 0.2

3 OP (OCH₃) 30.0
5重量% 80 方法④ 0.5
重量% 98.8 0.90 1
3.78.3 4.3 37 2
3 87 0.071 1.5
02 0.2
4 - 0 方法④ 0.5 重
量% 98.4 0.87 1
4.713.4 4.3 36
25 9.0 0.065 1.

(Ciba speciality chemical company hindered phenol-based antioxidant)

Table 2 Polyester fiber and physical property
Example, Additive, A phosphorus element weight (ppm), titanium oxide content (%), and PTT quantity (weight%), the number (a piece / mg fiber) of an intrinsic viscosity (dl/g) and Tio₂ aggregate, the quantity of upper stage:acroleins, and the quantity of lower stage:allyl alcohol (ppm), Strength (g/d), Elasticity (%), Elasticity (g/d), Elastic recovery factor (%), Rate of birefringence refraction
1 30.05 Weight% (OCH₃) of OPs 87 0.5
Weight% of Method (2) 98.6 0.90 2 3.87.1
4.2 37 23 89 0.072 1.500 0.2
2 30.05 Weight% (OCH₃) of OPs 78 0.5
Weight% of Method (3) 98.8 0.90 2 3.48.2
4.2 37 23 85 0.073 1.501 0.2

3 30.05 Weight% (OCH₃) of OPs 80
Method (4) 0.5 Weight% 98.8 0.90 1 3.78.3
4.3 37 23 87 0.071 1.502 0.2
4 -0 Method (4) 0.5 Weight% 98.4 0.87 1
4.713.4 4.3 36 25 90
0.065 1.503 0.4
5 10100.05 Weight% of Irgs 0 Method (4)
0.5 Weight% 98.4 0.88 1 4.07.7 4.4 36 23 88
0.072 1.502 0.2
6 10100.03 Weight% of 30.02 Weight%
(OCH₃) Irgs of OPs 41
Method (4) 0.5 weight% 98.4 0.90 1 3.25.3

5 0 3 0. 4 4.3 38 25 84 0.072 1.510 0.3
 5 I r g 1 0 1 0 0. 0 5 重 7 30.1 Weight% (OCH3) of OPs 156
 量% 0 方法④ 0. 5 重量% Method (4) 0.05 Weight% 98.9 0.911 3.15.0
 98. 4 0. 8 8 1 4. 4.3 37 26 85 0.078 1.904 0.3
 07. 7 4. 4 3 6 2 3
 8 8 0. 0 7 2 1. 5 0 2
 0. 2
 6 O P (O C H 3) 3 0. 0
 2 重量% I r g 1 0 1 0 0. 0
 3 重量% 4 1 方法④ 0. 5
 重量% 98.4 0.90 1
 3.25.3 4.3 38 2
 5 84 0. 0 7 2 1. 5
 1 0 0. 3
 7 O P (O C H 3) 3 0. 1
 重量% 156 方法④ 0. 0
 5 重量% 98. 9 0. 9 1
 1 3. 15. 0 4. 3 3
 7 2 6 8 5 0. 0 7 8
 1. 9 0 4 0. 3

8 O P (O C H 3) 3 0. 1 8 30.1 Weight% (OCH3) of OPs 156
 重量% 156 方法④ 2. 0 Method (4) 2.0 Weight% 98.2 0.91 2 3.75.7
 重量% 98.2 0.91 2 4.2 37 28 87 0.076 1.476 0.2
 3. 7 5. 7 4. 2 3 7 2 9 30.1 Weight% (OCH3) of OPs 153
 8 8 7 0. 0 7 6 1. 4 Method (4) 0.4 Weight% 99.1 0.73 1 3.35.7
 7 6 0. 2 4.3 38 28 90 0.078 1.532 0.2
 9 O P (O C H 3) 3 0. 1
 重量% 153 方法④ 0. 4
 重量% 99.1 0.73 1
 3. 3 5. 7 4. 3 3 8 2
 8 9 0 0. 0 7 8 1. 5
 3 2 0. 2

【比較例】

1 - 0 方法① 0. 5 重
 量% 98. 4 0. 8 6 2
 1 4. 8 1 3. 1 3. 7 3
 8 2 5 8 5 0. 0 7 5
 1. 5 1 5 1. 3
 2 O P (O C H 3) 3 0. 0

[Comparative Example]

1 -0 0.5 Weight% of Method (1) 98.4 0.86
 21 4.813.1 3.7 38 25 85 0.075 1.515 1.3
 2 30.05 Weight% (OCH3) of OPs 85 It
 Does Not Add. 99.2 0.90 0 3.15.2 4.0 37 24
 87 0.073 2.014 1.4
 PTT: The poly trimethylene terephthalate
 Irg1010: Pentaerythritol-tetra extractives [3 -

5重量% 85 添加せず 9 (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]
 9.2 0.90 0 3.1
 5.2 4.0 37 24 8
 7 0.073 2.014
 1.4

PTT: ポリトリメチレンテレフタレート

Irg 1010: ペンタエリスリトール-テトラエキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(チバスペシャリティーケミカル社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤) (Ciba speciality chemical company hindered phenol-based antioxidant)

【実施例 10】

テレフタル酸ジメチル (以下、DMTと略記する) 25000重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル500重量部、1,3-プロパンジオール21553重量部、エステル交換触媒として、酢酸カルシウムと酢酸コバルト4水和塩の7:1混合物を理論ポリマー量の0.1重量%/DMT (この単位は、DMTに対する重量比を表す) 加え、50℃、で3時間エステル交換した。その後、トリメチルホスフェートを0.1重量%/DMT加え、更に方法④で酸化チタン液を加え、酸化チタンの含量を0.04重量%にした。その後、0.1 torrの真空下、275℃で3時間重合を行い、極限粘度0.68の白度に優れたPTTが96.5重量%酸化チタンの凝集体の数が2個/mg樹脂の

[Example 10]

Dimethyl terephthalate (it describes as DMT nearly hereafter) 25000 weight parts, 5-sodium sulpho isophthalic acid dimethyl 500 weight parts, 1,3-propanediol 21553 weight parts, and the 7:1 mixture of a calcium acetate and cobaltous acetate 4 hydrated salt as a transesterification catalyst, 0.1 weight% / DMT of the quantity of theoretical polymers (this unit expresses the weight ratio opposing to DMT) are added.

50 degrees C came out and the ester interchange was carried out for 3 hours. Then, a trimethyl phosphate is added 0.1 weight% / DMT. Furthermore a titanium oxide liquid is added by the method (4).

The content of a titanium oxide was made into 0.04 weight%.

Then, polymerisation is carried out for 3 hours at the under vacuum of 0.1 Torr, and 275 degrees C.

PTT excellent in the whiteness of an intrinsic viscosity 0.68 is 96.5 weight%. The number of the aggregates of a titanium oxide obtained the ester resin composite of 2 pieces/mg resin.

The content of a phosphorus element is 171 ppm. The content of a cobalt element was 18

エステル樹脂組成物を得た。リン元素の含量は、171 ppm、コバルト元素の含量は18 ppmであった。樹脂組成物中の酸化チタンの平均粒径は、0.5 μmであり、PTT含有量は97.5重量%であった。

(7)の樹脂紡糸性評価方法の紡糸方法で得られた繊維の酸化チタンの凝集体の数は、1個/mg繊維で紡口パック圧上昇は15 kg/cm²であり、かつ摩擦係数も1.563と低く、そのために毛羽率0.2と低く、品質のよい、複屈折率が0.075のPTT繊維を得ることができた。また、アクロレインとアリルアルコールの発生量は、各々3.3 ppmと5.8 ppm)と低いレベルであった。繊維中のリン元素の含量は、164 ppm、コバルト元素の含量は15 ppmであった。繊維中の酸化チタンの平均粒径は、0.5 μmであり、PTT含有量は97.4重量%であった。

【実施例11】

実施例4の条件で、重合開始段階で酢酸コバルトを0.005重量%/TPA添加して、実験を繰り返した。コバルト元素の含有量は8 ppmであった。酸化チタン凝集体数は、0.5個/mg樹脂であり、圧上昇は10 kg/cm²、毛羽率は0であった。樹脂組成物中の酸化チタンの平均粒径は0.5 μmであった。又、樹脂組成物中のPTT量は99重量%であった。

ppm.

The mean particle diameter of the titanium oxide in a resin composite is 0.5 micrometre.

PTT content was 97.5 weight%.

The number of the aggregates of the titanium oxide of fiber obtained by the spinning method of the resin spinning property evaluation method of (7) is 1 piece/mg fiber. A spin mouth pack pressure raise is 15 kgs.

And it is as low as coefficient of friction 1.563.

Therefore it is as low as the rate 0.2 of fuzz. It is quality.

The rate of birefringence was able to obtain PTT fiber of 0.075.

Moreover, the quantity of generating of an acrolein and allyl alcohol was each 3.3 ppm, and 5.8 ppm and a low level.

The content of the phosphorus element in fiber is 164 ppm. The content of a cobalt element was 15 ppm.

The mean particle diameter of the titanium oxide in fiber is 0.5 micrometre.

PTT content was 97.4 weight%.

[Example 11]

On condition that Example 4, 0.005 weight% / TPA addition of the cobaltous acetate is carried out in the polymerisation initiation step.

Experiment was repeated.

The content of a cobalt element was 8 ppm.

The number of titanium oxide aggregates is 0.5 pieces/mg resin.

A pressure raise is 10 kgs. The rate of fuzz was 0.

The mean particle diameter of the titanium oxide in a resin composite was 0.5 micrometre.

Moreover, PTT quantity in a resin composite was 99 weight%.

(7) By the spinning method of the resin spinning property evaluation method, the rate of

(7) 樹脂紡糸性評価方法の紡糸方法により、複屈折率が0.075の、コバルト含量が5ppm酸化チタンの凝集体が0.1mg/繊維のPTT繊維を得ることができた。また、アクロレインとアリルアルコールの発生量は、各々3.1ppmと5.7ppmと低いレベルであった。繊維中の酸化チタンの平均粒径は0.5μmであった。又、樹脂組成物中のPTT量は99重量%であった。

【実施例12】

実施例9で得られたポリエステル繊維と210デニールのポリウレタン系ストレッチ繊維ロイカ（旭化成工業製）を用いて経編地を作成した。この場合、ゲージは28G、ループ長は、ポリエステル繊維が1080mm/480コース、ストレッチ繊維が、112mm/480コースとし、打ち込み密度を90コース/インチとした。また、ポリエステル繊維の混率は75.5%に設定した。

得られた生機を90℃、2分間リラックス精錬し、160℃、1分間乾熱セットした。分散染料であるダイアニックスブラックBG-FS（ダイスター・ジャパン社製）を8%owf、染色助剤であるニッカサンソルト1200を0.5g/リットル存在下、酢酸でpHを6に調整して、浴比1:30で110℃、60分間染色を行った。

得られた布帛は、ソフトで、ストレッチ性に富み、適度な光

birefringence is 0.075. A cobalt content is 5 ppm. The aggregate of a titanium oxide was able to obtain PTT fiber of 0.1 mg / fiber.

Moreover, the quantity of generating of an acrolein and allyl alcohol was each 3.1 ppm, and 5.7 ppm and a low level.

The mean particle diameter of the titanium oxide in fiber was 0.5 micrometre.

Moreover, PTT quantity in a resin composite was 99 weight%.

[Example 12]

The warp knitted fabric was created using the polyester fiber and 210-denier polyurethane - based stretch fiber "royka" (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. manufacturing) which were obtained in Example 9.

In this case, a gauge is 28G. In loop length, a polyester fiber is 1080 mm / 480 course. Stretch fiber considers as 112 mm / 480 course.

The implanting density was made into 90 courses / inch.

Moreover, the mix rate of a polyester fiber was set up to 75.5%.

Relaxation refinement during 2 minutes of the 90 degrees C of the obtained fabric machines is carried out.

The dry heat set during 1 minute of the 160 degrees C was carried out.

It is "dianix" black BG-FS (made in a diastar Japan company) which is a disperse dye, 8% owf. It is Nikka "sunsalt" 1200 which is a dyeing assistant 0.5 g / liter. pH is adjusted with acetic acid 6 in the presence of the above.

110 degrees C and the colouring during 60 minutes were carried out with the bath ratio 1:30.

The obtained textile is soft(ware) and is rich in stretch property.

It has a moderate glossiness. It was that which has the original feel not obtained from conventional PET fiber or conventional nylon

沢を有する、従来のPET繊維 fiber.
やナイロン繊維からは得られない独自の風合いを有するものであった。

【実施例13】

実施例10で調製されたポリエステル繊維と210デニールのポリウレタン系ストレッチ繊維ロイカ（旭化成工業製）を用いて経編地を作成した。この場合、ゲージは28G、ループ長は、ポリエステル繊維が1080mm/480コース、ストレッチ繊維が、112mm/480コースとし、打ち込み密度を90コース/インチとした。また、ポリエステル繊維の混率は75.5%に設定した。

得られた生機を90℃、2分間リラックス精練し、160℃、1分間乾熱セットを施した。カチオン染料であるカヤクリルブラックBS-ED（日本化薬（株）製）を用い、分散剤はディスパーTL（明成化学（株）製）を1g/リットル使用し、硫酸ナトリウム50g/リットルと炭酸ナトリウム15g/リットルを加え、pHを11に調整した水溶液に染料濃度2%owfで加えて、浴比1:50で110℃、1時間染色を行った。染色後、グランアップP（三洋化成工業（株）製）1g/リットル、浴比1:50で80℃、10分間ソーピングした。染色後、常法により仕上げを行った。

得られた布帛は、ソフトで、ストレッチ性に富み、適度な光沢を有する、鮮明性に優れたも

[Example 13]

The warp knitted fabric was created using the polyester fiber and 210-denier polyurethane - based stretch fiber "royka" (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. manufacturing) which were prepared in Example 10.

In this case, a gauge is 28G. In loop length, a polyester fiber is a 1080 mm/480 course. Stretch fiber considers as 112 mm / 480 course.

The implanting density was made into 90 courses / inch.

Moreover, the mix rate of a polyester fiber was set up to 75.5%.

The relaxation scouring during 2 minutes of the 90 degrees C of the obtained fabric machines is carried out.

160 degrees C and the dry heat set during 1 minute were given.

The kayacryl black BS-ED (Nippon Kayaku Co., Ltd. manufacturing) which is a cationic dye is used. A dispersing agent carries out 1 g / liter usage of the disper TL (Meisei Chemical Co., Ltd. manufacturing).

50 g / a liter sodium sulfate and 15 g / liter sodium carbonate are added. pH is applied to the aqueous solution adjusted to 11 by owf 2% of dyestuff concentration. 110 degrees C and the 1 hour colouring were carried out with the bath ratio 1:50.

After colouring, "granup" P (Sanyo Chemical Industries, Ltd. manufacturing) 1 g / liter, It is bath ratio 1:50 It soaped for 10 minutes 80 degrees C.

It finished by the conventional method after colouring.

The obtained textile is soft(ware) and is rich in stretch property.

It has a moderate glossiness. It excels in sharpness property.

It was that which has the original feel not obtained from conventional PET fiber or conventional nylon fiber.

のであり、従来のPET繊維やナイロン繊維からは得られない独自の風合いを有するものであった。

【産業上の利用可能性】

本発明のPTTを主体とするポリエステル樹脂組成物は、酸化チタンが高度に微分散されているので、これを用いる熔融紡糸法にあっては、パック圧上昇の少ない安定した紡糸によって、適度な光沢、適度な艶消しを有するPTT繊維が提供される。また繊維は酸化チタンの凝集体による繊維強度や摩耗性の低下が極めて少なく、摩擦係数が低減されているので、紡糸や加工段階で繊維が接触するロール、ガイド上での繊維摩擦等が低減されて、円滑な紡糸や加工できる繊維を提供することができる。

本発明の酸化チタンを含有するPTT樹脂組成物は、酸化チタンを含有するにも係わらず、チップ等の紡糸前の乾燥工程でのアクロレイン量、アリルアルコール量の発生が抑制されるので、白度に優れた樹脂組成物や繊維を得ることができる。

本発明のポリエステル繊維は、インナーウェア、スポーツウェア、パンスト、裏地、水着等の衣料、更には、カーペット、芯地、フロッキー、ガット、人工芝、ロープ、バック、傘地、テント等の資材用品向けの繊維素材として有用である。本発明の樹脂組成物は、フィルムや成形品に用いることもできる。

[Availability for Industry]

As for the polyester resin composition which makes PTT of this invention a main body, the microdispersion of the titanium oxide is carried out highly. In the melt spinning method using this, PTT fiber which has a moderate glossiness and moderate grinding is provided by stable spinning with few pack pressure raise.

Moreover as for fiber, a reduction of fiber strength by the aggregate of a titanium oxide or abrasion property is very few. Since coefficient of friction was reduced, the roll which fiber contacts in the spinning or a process step, the fiber friction on a guide, etc. were reduced.

The smooth spinning and fiber which can be processed can be provided.

PTT resin composite which contains the titanium oxide of this invention contains a titanium oxide. However, since generating of the quantity of acroleins in the drying process in front of spinning, such as a chip, and the quantity of allyl alcohol is controlled, a resin composite and fiber excellent in the whiteness can be obtained.

The polyester fiber of this invention, is useful for garments, such as inner wear, sport wear, a panty hose, lining cloth, and a swimming suit, and furthermore, as the cellulose material for materials articles a carpet, a padding, a flocky, a gut, artificial grass, a rope, a bag, an umbrella cloth, a tent, etc.

The resin composite of this invention can also be used for a film or a moulded article.

【請求の範囲】

1. 以下の(1)～(3)の条件を満たすことを特徴とする極限粘度が0.4～2のポリエステル樹脂組成物。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されているポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径が0.01～2 μ mの酸化チタンを0.01～3重量%含有すること

(3) 酸化チタン粒子が集まった凝集体であって、その最長部長さが5 μ mを超える凝集体が25個/mg樹脂以下であること

2. 更に、リン元素量として5～250ppmに相当するリン化合物及び/又は0.002～2重量%のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

3. リン化合物が、O=P(OR1)(OR2)(OR3)なるホスフェートまたはP(OR4)(OR5)(OR6)なるホスファイト、但しR1、R2、R3、R4、R5及びR6は異種または同種であり、水素原子、または炭素数1～30までの有機基、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものであることを特徴とする請求項2記載のポリエステル樹脂組成物。

4. 更に、コバルト元素量として1～25ppmに相当するコバルト化合物を含有すること

[CLAIMS]

1. Fulfill the conditions of following (1)-(3).

The intrinsic viscosity characterized by the above-mentioned is the polyester resin composition of 0.4-2.

(1) It consists of the polyester resin component by which 90 weight% or more is constituted from a poly trimethylene terephthalate. It consists of the polyester resin component by which 90 weight% or more is constituted from a poly trimethylene terephthalate.

(2) Contain 0.01-3 weight% of the titanium oxides whose mean particle diameter is 0.01-2 micrometres.

(3) It is the aggregate in which the titanium oxide particle gathered.

The aggregate to which the longest part length exceeds 5 micrometres is below 25 pieces/mg resin.

2. Furthermore, the phosphorus compound which is equivalent to 5-250 ppm as a phosphorus element weight and/or hindered phenol-based antioxidant of 0.002 - a 2 weight % is contained.

The polyester resin composition of Claim 1 characterized by the above-mentioned.

3. a phosphorus compound is a phosphate of O=P(OR1)(OR2)(OR3) Or the phosphite which becomes P(OR4)(OR5)(OR6), however R1, R2, R3, R4, R5 and R6 are different species or the same kind.

It is selected out of a hydrogen atom or the organic group to 1-30C, an alkali metal, and an alkaline earth metal.

The polyester resin composition of Claim 2 characterized by the above-mentioned.

4. Furthermore, contain the cobalt compound which is equivalent to 1-25 ppm as a cobalt element weight.

The polyester resin composition of Claims 1-3 characterized by the above-mentioned.

5. terephthalic acid a main dicarboxylic acid or the lower alcohol ester derivative of terephthalic acid is made to react with a diol which making 1,3-propanediol as a main.

を特徴とする請求項 1～3 記載のポリエステル樹脂組成物。

5. テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と 1, 3-プロパンジオールを主とするジオールを反応させて、テレフタル酸の 1, 3-プロパンジオールエステル及び／又はそのオリゴマーを生成させた後、重縮合反応させてポリエステルを重合する方法において、反応開始から重縮合反応が終了する任意の段階で、一度溶剤に酸化チタンを加え攪拌後、酸化チタンの凝集体を除く操作を行って得られる酸化チタンが分散した液を添加し、その後重縮合反応を完結させることを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。

6. テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と 1, 3-プロパンジオールを主とするジオールを反応させて、テレフタル酸の 1, 3-プロパンジオールエステル及び／又はそのオリゴマーを生成させた後、重縮合反応させてポリエステルの製造する方法において、反応開始から重縮合反応が終了する任意の段階で、一度溶剤に酸化チタンを加え攪拌後、酸化チタンの凝集体を除く操作を行って得られる酸化チタン分散液を反応物に添加し、その後重縮合反応を完結させ、得られたポリエステル樹脂組成物を一旦固化させた後、固相状態で加熱して、少なくとも極限粘度を重縮合反応終了時点での極限粘

In the method of carrying out a polycondensation reaction and polymerising polyester, after making 1,3- propanediol ester and/or its oligomer of terephthalic acid form, in the arbitrary steps which a polycondensation reaction completes from the reaction initiation, a titanium oxide is added to a solvent at once. The operation except the aggregate of a titanium oxide is carried out after stirring. The liquid which the titanium oxide obtained dispersed is added.

A polycondensation reaction is completed after that.

Production of the polyester resin composition characterized by the above-mentioned.

6. It is terephthalic acid a main dicarboxylic acid. Or the lower alcohol ester derivative of terephthalic acid is made to react with 1,3- propanediol which makes a main.

In the method of carrying out a polycondensation reaction and producing polyester after making 1,3- propanediol ester and/or its oligomer of terephthalic acid forming, in the arbitrary steps which a polycondensation reaction completes from the reaction initiation, a titanium oxide is added to a solvent at once. The operation except the aggregate of a titanium oxide is carried out after stirring. The titanium oxide dispersion liquid obtained is added to a reaction material.

A polycondensation reaction is completed after that.

After making the obtained polyester resin composition once solidify, it heats in the state of a solid-phase.

An intrinsic viscosity is increased by 0.1 or more at least than the intrinsic viscosity in a polycondensation reaction completion time.

Production of the polyester resin composition characterized by the above-mentioned.

度よりも0.1以上増大させることを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。

7. 酸化チタンの凝集体が最長部長さが5 μ mを超える、酸化チタン粒子の凝集体であることを特徴とする請求項5又は6記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

8. 酸化チタンの凝集体を除く操作が、少なくとも500 rpm以上の回転速度で遠心分離する操作であることを特徴とする請求項5～7記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

9. 以下の(1)～(4)の条件を満たすことを特徴とする極限粘度が0.4～2のポリエステル繊維。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径0.01～2 μ mの酸化チタンが0.01～3重量%含有されること

(3) 酸化チタン粒子が集った凝集体であって、その最長部長さが5 μ mを超える凝集体が12個/mg繊維以下であること

(4) 複屈折率が0.03以上であること

10. 更に、リン元素量として5～250 ppmに相当するリン化合物及び/又は0.002～2重量%のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有する

7. The aggregate of a titanium oxide is an aggregate of the titanium oxide particle to which the longest part length exceeds 5 micrometres.

Production of the polyester resin composition of Claim 5 or 6 characterized by the above-mentioned.

8. The operation to remove the aggregate of a titanium oxide is operation centrifuged with the rotational speed of at least 500 or more rpm.

Production of the polyester resin composition of Claims 5-7 characterized by the above-mentioned.

9. Fulfill the conditions of following (1)-(4).

The intrinsic viscosity characterized by the above-mentioned is the polyester fiber of 0.4-2.

(1) It consists of the polyester resin component by which 90 weight% or more is constituted from a poly trimethylene terephthalate.

(2) The titanium oxide of 0.01-2 micrometres of mean particle diameters contains 0.01-3 weight%.

(3) It is the aggregate in which the titanium oxide particle gathered.

The aggregate to which the longest part length exceeds 5 micrometres is below 12 pieces/mg fiber.

(4) The rate of birefringence is 0.03 or more.

10. Furthermore, the phosphorus compound which is equivalent to 5-250 ppm as a phosphorus element weight and/or hindered phenol-based antioxidant of 0.002 - 2 weight % are contained.

The polyester fiber of Claim 9 characterized by the above-mentioned.

11. a phosphorus compound is a phosphate

ことを特徴とする請求項 9 記載のポリエステル繊維。

11. リン化合物が、 $O=P(OR1)(OR2)(OR3)$ なるホスフェートまたは、 $P(OR4)(OR5)(OR6)$ なるホスファイトであり、但し、 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ 及び $R6$ は、異種または同種であり、水素原子、または炭素数 1 ～ 30 までの有機基、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものとしてなることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載のポリエステル繊維。 12. 更に、コバルト元素量として 1 ～ 25 ppm に相当するコバルト化合物を含有することを特徴とする請求項 9 ～ 11 記載のポリエステル繊維。

13. 請求項 9 ～ 12 記載のポリエステル繊維を一部または全部に用いてなることを特徴とする布帛。

14. 分散染料又はカチオン染料で染色された請求項 13 記載の布帛。

of $O=P(OR1)(OR2)(OR3)$. Or, it is the becoming phosphite $P(OR4)(OR5)(OR6)$.

however, $R1$, $R2$, $R3$, $R4$, $R5$ and $R6$ are different species or the same kind.

It should be selected out of the hydrogen atom or the organic group to 1-3C 0, the alkali metal, and the alkaline earth metal.

The polyester fiber of Claim 9 or 10 characterized by the above-mentioned.

12. Furthermore, contain the cobalt compound which is equivalent to 1-25 ppm as a cobalt element weight.

The polyester fiber of Claims 9-11 characterized by the above-mentioned.

13. It comes to use the polyester fiber of Claims 9-12 for a part or all.

The textile characterized by the above-mentioned.

14. The textile of Claim 13 coloured by the disperse dye or the cationic dye.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)